

# ANNALEN DER PHYSIK

6. FOLGE \* BAND 5, HEFT 3-5 \* 1949

## *Beitrag zur Theorie der optischen Schallanalyse*

Von Johannes Picht

(Mit 1 Abbildung)

Max v. Laue zum 70. Geburtstag (9. 10. 1949) gewidmet

### Inhaltsübersicht

Die — besonders von J. F. Schouten experimentell entwickelte und in vereinfachter Weise theoretisch begründete — optische Schallanalyse wird bezüglich ihrer Genauigkeit bzw. ihrer Genauigkeitsgrenze beugungstheoretisch näher untersucht. Die hierbei erhaltenen Formen, die den Zusammenhang der Intensitätsverteilung im Beugungsspektrum mit den akustischen Frequenzen und Amplituden der Schallaufzeichnung angeben, werden auf ein spezielles Frequenzgemisch angewandt.

Im Jahre 1930 war von Boris Germansky gezeigt worden<sup>1)</sup>, daß man die Fourier-Koeffizienten einer vorgegebenen Kurve auf optischem Wege erhalten kann, indem man eine Blende (Blendenöffnung) herstellt, deren eine Begrenzungskurve die gegebene Kurve ist. Durchstrahlt man diese Blende mit parallelem Licht, so lassen sich die gesuchten Koeffizienten aus den durch die Blende bewirkten Beugungserscheinungen leicht bestimmen. Germansky beschrieb s. Z. auch ein für die praktische Anwendung geeignetes Verfahren zur Herstellung des „Kurvengitters“.

1937 benutzte D. Brown<sup>2)</sup> die — nach dem „Dichte-Verfahren“ vorgenommene — Aufzeichnung von Schallschwingungen (Frequenzgemisch) auf einem Film als optisches Beugungsgitter und zeigte, daß man von und mit diesem unter bestimmten Bedingungen eine genaue Fourier-Analyse des auf dem Film aufgezeichneten modulierten Schalles erhalten kann.

In einer Reihe von Arbeiten beschäftigte sich dann J. F. Schouten mit dem Problem der optischen Schallanalyse<sup>3)</sup>, und zwar besonders unter der Voraussetzung, daß die Aufzeichnung der Schallschwingungen nach der Methode der

<sup>1)</sup> Boris Germansky, Ann. Physik (5) 7, 453 (1930).

<sup>2)</sup> D. Brown, Nature (London) 140, 1099 (1937); Proc. phys. Soc. (London) 51, 244 (1938).

<sup>3)</sup> J. F. Schouten, Nature (London) 141, 914 (1938); Ned. T. Natuurk. 5, 224 (1938); Philips Technical Review 3, 303 (1938) und 4, 302 (1939); Physica (Haag) 7, 101 (1940).

variablen Breite (im Gegensatz zu der der variablen Dichte) vorgenommen wurde. Hierbei sind also aus einer an sich undurchsichtigen Schicht verschiedenen hohen und breiten Teile ausgespart, die durch die Amplitude der zu analysierenden Schwingung in ihrer Höhe (Ordinate), durch die in der Schwingung enthaltenen Frequenzen im wesentlichen in ihrer Breite bestimmt sind.

In den Jahren 1942 bis 1944 beschäftigte ich mich gleichfalls u. a. mit der optischen Schallanalyse, und zwar mit ihren theoretischen Grundlagen. Aus zeitlichen Gründen war es mir bisher nicht möglich, über meine Untersuchungen bzw. deren Ergebnisse zu berichten. Der 70. Geburtstag meines hochverehrten Lehrers Prof. Dr. Max von Laue, dem ich diese Arbeit mit den besten Glückwünschen widme, gibt mir die äußere Veranlassung, die Veröffentlichung — in mehreren Einzelarbeiten — jetzt zu beginnen.

Wie bei Schouten werde vorausgesetzt, daß der die Schallaufzeichnung tragende Film nach dem Philips-Miller-Verfahren hergestellt sei<sup>4)</sup>, obwohl dies — sofern nur bei der experimentellen Durchführung der optischen Schallanalyse entsprechende Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden — für die nachfolgenden theoretischen Überlegungen von untergeordneter Bedeutung ist.

Bei dem genannten Verfahren wird ein an sich durchsichtiger Film benutzt, der eine sehr dünne undurchsichtige Schicht trägt. Über dieser Schicht befindet sich ein an seinem dem Film zugekehrten Ende scharfes Messer (Stichel), das sich — von den Schallschwingungen gesteuert und demnach diesen Schwingungen entsprechend — senkrecht zur Ebene des Films auf- und abwärts bewegt, während der Film selbst senkrecht zur Bewegungsrichtung des Messers und auch senkrecht zur Scheidekante des Messers unter diesem mit einer bestimmten und bekannten konstanten Geschwindigkeit vorbeigezogen wird. Die Schneidekante des Messers ist nicht genau parallel der Oberfläche des Films, sondern bildet — parallel zur Bewegungsrichtung des Films gesehen — einen sehr stumpfen Winkel, dessen Scheitel über der zur Bewegungsrichtung des Films parallelen Mittellinie des Films liegt, und dessen Schenkel unter etwa  $3^\circ$  gegen die Ebene des Films geneigt sind, und zwar derart, daß der Scheitel dem Film zugekehrt ist.

Bei der den Schallschwingungen entsprechenden Auf- und Abwärtsbewegung des Messers (Stichels) wird dieses — je nach der Amplitude seiner schwingenden Bewegung — mehr oder weniger tief in die undurchsichtige Schicht des Films und in diesen selbst eindringen und dabei — da sich der Film ja unter dem Messer hinwegbewegt — mehr oder weniger breite (streifenförmige) Schichten des Films sowie — was das Wesentliche ist — der ihn bedeckenden undurchsichtigen Schicht abtragen (abschaben). Es entsteht also auf dem Film eine zur Mittellinie des Films symmetrisch (durch eine Schwingungskurve) begrenzte lichtdurchlässige Fläche, beiderseits (in Richtung senkrecht zur genannten Mittellinie) von lichtundurchlässigen Flächen begrenzt.

Wird dieser so hergestellte Filmstreifen von Licht durchleuchtet, so wirkt er — wie experimentell von Schouten gezeigt wurde — wie ein Beugungsgitter. Aus den Beugungserscheinungen kann man — sofern gewisse experimentelle Notwendigkeiten beachtet werden — auf die im Schall enthaltenen Schwingungsfrequenzen und ihre Amplituden schließen. Insbesondere ist es notwendig, den Film in eine Flüssigkeit einzubetten, deren Brechungsindex mit dem des Filmmaterials übereinstimmt.

<sup>4)</sup> R. Vermeulen, Philips Technical Review 1, 107 (1936).

# I. Nach der Beugungstheorie zu erwartender Zusammenhang der Intensitätsverteilung im Beugungsspektrum mit den akustischen Frequenzen und Amplituden der mechanischen (bzw. auch photographischen) Schallaufzeichnung

Bei den nachstehenden theoretischen Untersuchungen über die Schallanalyse auf optischem Wege werde vorausgesetzt, daß der die Schallaufzeichnung tragende Film mit monochromatischem Licht (der Wellenlänge  $\lambda$ ) durchstrahlt wird, und daß der Brechungsindex der Flüssigkeit, in die der Film eingebettet ist, mit dem Brechungsindex der Filmschicht so weitgehend übereinstimmt, daß das durch Film und Flüssigkeit hindurchtretende Licht an der Trennungsfläche zwischen Film und Flüssigkeit keine (örtlich variable) Ablenkung erfährt, und daß auch an den durch das Verfahren der Schallaufzeichnung bedingten Rillen im Film keine Linsenrasterwirkung entsteht.

Das Film und Flüssigkeit durchsetzende Licht rühre von einer Lichtquelle her, die sich in der Brennebene (im Brennpunkt) eines Objektivs befinde, und die als klein vorausgesetzt werde, wobei indessen nicht angenommen werden soll, daß es sich um eine streng punktförmige Lichtquelle — die es ja praktisch nicht gibt — handelt, obwohl in den folgenden Untersuchungen auch dies vorübergehend angenommen wird.

Wir legen den folgenden Untersuchungen ein Koordinatensystem  $x, y, z$  zugrunde. Die Filmebene sei die Ebene  $z = 0$ , die  $x$ -Achse falle in die Richtung der Schallaufzeichnung, die als Beugungsgitter wirkt und die — der größeren Allgemeinheit wegen — durch die Beziehung

$$Y = y_0 \pm f(x) \text{ mit } -X_1 \leq x \leq +X_2 \quad (1)$$

gegeben sei. Es wird also berücksichtigt, daß der Koordinatenanfang sowohl bez. der  $x$ - als auch bez. der  $y$ -Achse nicht mit der Mitte der Schallaufzeichnung auf dem Film zusammenzufallen braucht. Dagegen werde angenommen, daß der Koordinatenanfang auf der optischen Achse des Kollimators und der mit dieser zusammenfallend vorausgesetzten optischen Achse des Beobachtungsfernrohres liege. Das Objektiv des Beobachtungsfernrohres sei frei von sphärischer Aberration und genüge der Sinusbedingung, vereinige also die am Film in gleicher Richtung abgebeugten Strahlen in einem Punkte  $F_{\alpha\beta}$  der Brennebene.  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen hierbei die Richtung der abgebeugten Strahlen gegen die  $x$ - bzw. die  $y$ -Achse. Die Richtung der von einem Punkt der Lichtquelle herrührenden, den Film durchsetzenden parallelen Strahlen (ebenen Welle) sei entsprechend durch  $\alpha_0, \beta_0$  bezeichnet, wobei im allgemeinen Fall einer beliebig gestalteten Lichtquelle  $\pi/2 - \alpha_0 \leq \alpha_0 \leq \pi/2 + \alpha_0$  und  $-g_1(\alpha_0) \leq \beta_0 \leq +g_2(\alpha_0)$ . Bei einer kreisförmig begrenzten Lichtquelle ist — sofern sie hinreichend klein ist und ihr Mittelpunkt auf der optischen Achse liegt — anzusetzen:  $g_1(\alpha_0) = g_2(\alpha_0) = \sqrt{\gamma_0^2 - \cos^2 \alpha_0}$ . Bei rechteckig begrenzter Lichtquelle mit zu den Koordinatenachsen parallelen Begrenzungslinien vereinfachen sich für  $\alpha_0, \beta_0$  die Grenzbeziehungen. Es ist dann, wenn wieder die Mitte der Lichtquelle auf der optischen Achse liegt,  $\pi/2 - \alpha_1 \leq \alpha_0 \leq \pi/2 + \alpha_1$  und  $-o_2 \leq \beta_0 \leq +o_2$ .

Unter den angegebenen ziemlich allgemeinen Voraussetzungen erhalten wir — wenn wir noch weiter annehmen, daß die von der Absorption in Film- und Flüssigkeit herrührende Amplitudenbeeinflussung und die mit dem Brechungsindex von

Film und Flüssigkeit in Zusammenhang stehende Phasenbeeinflussung an allen lichtdurchlässigen Stellen des Films den gleichen Wert besitzt, also als ortsunabhängig angesehen werden darf — für die Intensität im Punkte  $F_{\alpha\beta}$  der Brennebene des Beobachtungsfernrohres bis auf einen Proportionalitätsfaktor

$$2 I_{F_{\alpha\beta}} = \left| \int_{-X_1}^{+X_1} dx \int_{y_0-f(x)}^{y_0+f(x)} dy \int_{\frac{\pi}{2}-\alpha_0}^{\frac{\pi}{2}+\alpha_0} dx_0 \int_{-g_1(\alpha_0)}^{+g_1(\alpha_0)} d\beta_0 e^{i(kx(\cos\alpha - \cos\alpha_0) + y(\cos\beta - \cos\beta_0))} \right|^2$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2)$$

Hier ist noch vorausgesetzt, daß das Licht aller Punkte der Lichtquelle als untereinander kohärent angesehen werden kann, was bei hinreichend kleiner Lichtquelle der Fall ist, solange der Öffnungswinkel des Kollimatorobjektivs nicht zu groß ist. Gilt diese Annahme nicht mehr, so ist zunächst nur die Integration nach  $x$  und  $y$  auszuführen, der absolute Betrag des so erhaltenen Ausdruckes zu quadrieren und erst dann dieser quadrierte Ausdruck nach  $\alpha_0$  und  $\beta_0$  zu integrieren.

Gilt die oben gemachte Annahme bez. der Amplituden- und Phasenbeeinflussung nicht, so ist der Integrand noch zu multiplizieren mit dem vom Orte abhängenden Faktor  $D(x, y) e^{iP(x, y)}$ . Wir wollen von diesem Faktor indessen vorläufig absehen und außerdem annehmen, daß alle Punkte der Lichtquelle untereinander kohärent strahlen.

Ist überdies die Lichtquelle hinreichend klein und rechteckig begrenzt, so daß  $2\pi x_{\max} \alpha_1 \ll \lambda$ , ferner  $2\pi y_0 \alpha_2 \ll \lambda$  und  $2\pi y_{\max} \alpha_2 \ll 4,25 \lambda$  ist, so vereinfacht sich der oben angegebene Ausdruck wesentlich. Es wird dann, wenn wir uns noch gleich auf die Intensitätsverteilung in der Horizontalen der Beugungsfigur, also auf  $\beta = \frac{\pi}{2} = R$  beschränken

$$2 I_{F_{\alpha R}}^{\text{koh}} = \left| 2 \int_{-X_1}^{+X_1} f(x) e^{ikx \cos \alpha} dx \right|^2 \cdot 16 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \quad (3)$$

Hierin ist also  $f(x) = Y$  eine beliebige Schallaufzeichnung, die wir nach der Fourier-Zerlegung auch als Überlagerung einer Vielzahl periodischer Schwingungen auffassen können. Den Faktor  $16 \alpha_1^2 \alpha_2^2$ , der der Größe der — hier als rechteckig vorausgesetzten — Lichtquelle entspricht, können wir fortlassen, wenn wir uns nur merken, daß die Intensität der Größe der Lichtquelle proportional ist, wenn deren Leuchtdichte konstant ist.

Ist nun  $f(x)$  die Überlagerung von periodischen Funktionen, deren Schwingungszahlen einen gemeinsamen Teiler  $T$  besitzen, also etwa  $T\nu_1, T\nu_2, T\nu_3 \dots$  sind, so daß

$$f(x) = p + \sum q_j \cos 2\pi T\nu_j x = p + \sum q_j \cos k_j x = p + \sum q_j \cos k_T \nu_j x \quad (4)$$

ist, so ergibt sich — falls  $X_1 = X_2$  ist —

$$2 I_{F_{\alpha R}}^{\text{pkt}} = 16 \left( p X \frac{\sin(kX \cos \alpha)}{kX \cos \alpha} + \sum q_j X^2 \frac{k \cos \alpha \sin(kX \cos \alpha) \cos k_j X - k_j \sin k_j X \cos(kX \cos \alpha)}{k^2 X^2 \cos^2 \alpha - k_j^2 X^2} \right)^2 \quad (5)$$

Hier haben wir noch bei  $I$  oben Pkt statt  $k$  geschrieben, um zum Ausdruck zu bringen, daß es sich um eine kleine Lichtquelle handelt und der zur Größe der Lichtquelle proportionale Faktor (s. o.) fortgelassen wurde. Außerdem ist  $X$  statt  $X_1 (= X_2)$  geschrieben.

Nehmen wir — um einen Vergleich mit der von Schouten angegebenen Formel durchführen zu können — an, daß  $f(x) = p + q \cos \frac{2\pi x}{l}$  ist, daß also  $q_1 = q$ ,  $Tv_1 = \frac{1}{l}$ ,  $q_j = 0$  für  $j > 1$  ist, so erhalten wir, wenn auf der  $+x$ - und der  $-x$ -Achse die gleiche ganze Zahl von Perioden der Schallaufzeichnung liegt, und zwar je  $M$  ganze Perioden, und wenn wir für  $\cos \alpha$  den Wert  $\tilde{r} \frac{\lambda}{l}$  ( $= r \frac{\lambda}{2X}$ , also  $\tilde{r} = r \frac{l}{2X}$ ) schreiben, wobei  $\tilde{r}$  keine ganze Zahl zu sein braucht, sondern eine beliebige Zahl ist, während wir wieder  $\beta = \frac{\pi}{2} = R$  voraussetzen:

$$2 I_{F \frac{\lambda}{\tilde{r} l}, R} = 2 I_{F \frac{\lambda}{r 2X}, R} = 16 l^2 M^2 \left( \frac{\sin(2\pi \tilde{r} M)}{2\pi \tilde{r} M} \right)^2 \left( \frac{\tilde{r}^2 (p+q) - p}{\tilde{r}^2 - 1} \right)^2. \quad (6)$$

Befinden sich auf der  $+x$ -Achse  $(M+1)$  ganze Perioden der Schallaufzeichnung, auf der  $-x$ -Achse nur  $M$  ganze Perioden, so lautet die entsprechende Formel

$$2 I_{F \frac{\lambda}{\tilde{r} l}, R} = 4 l^2 (2M+1)^2 \left( \frac{\sin[\tilde{r}(2M+1)\pi]}{\tilde{r}(2M+1)\pi} \right)^2 \left( \frac{\tilde{r}^2 (p+q) - p}{\tilde{r}^2 - 1} \right)^2. \quad (7)$$

Die dieser entsprechende Formel für beliebige Werte von  $\beta$  lautet

$$2 I_{F \frac{\lambda}{\tilde{r} l}, \beta} = \frac{4 l^2}{k^2 \cos^2 \beta} \left( \frac{\sin[\tilde{r}(2M+1)\pi]}{\sin(\tilde{r}\pi)} \right)^2 \quad (8)$$

$$\cdot \left( \sin P \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos \tilde{r} w \cos(Q \cos w) dw - \cos P \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos \tilde{r} w \sin(Q \cos w) dw \right)^2$$

mit

$$P = k p \cos \beta = \frac{2\pi p}{\lambda} \cos \beta$$

$$Q = k q \cos \beta = \frac{2\pi q}{\lambda} \cos \beta.$$

Für ganzzahlige Werte von  $\tilde{r}$ , die wir zur Unterscheidung durch  $n$  bezeichnen werden, besitzt dieser Ausdruck Hauptmaxima. Für diese ergibt sich

$$2 I_{F \frac{\lambda}{n l}, \beta} = \frac{4 l^2}{k^2 \cos^2 \beta} (2M+1)^2 \sin^2 \left( k p \cos \beta + \frac{\pi}{2} n \right) J_n^2(k q \cos \beta), \quad (9)$$

worin  $J_n$  die Besselsche Funktion  $n$ -ter Ordnung ist. Befinden sich auf der  $+x$ -Achse und auf der  $-x$ -Achse je  $M$  ganze Perioden der Schallaufzeichnung, so ist in vorstehender Formel nur  $(2M+1)^2$  durch  $4M^2$  zu ersetzen.

Unsere vorstehende Formel für die Intensität an den Stellen der Hauptmaxima ( $\cos \alpha = n \frac{\lambda}{l}, \beta$ ) ist — bis auf den Faktor  $l^2 (2M+1)^2$  bzw.  $l^2 (2M)^2$ , der das Quadrat der Gesamtlänge der Schallaufzeichnung ist und angibt, daß die Intensität an den Stellen der Hauptmaxima diesem Ausdruck proportional ist — mit dem von Schouten<sup>5)</sup> in Formel (21) angegebenen Ausdruck identisch, wenn wir noch beachten, daß unser  $k \cos \beta = \frac{2\pi}{\lambda} \cos \beta$  gleich ist dem  $b$  bei Schouten.

Unsere allgemeine Intensitätsformel ( $\cos \alpha = \tilde{r} \frac{\lambda}{l}, \beta$ ) für diesen Sonderfall der periodischen Aufzeichnung gestattet aber darüber hinaus die Angabe der Intensität an allen übrigen Stellen der Brennebene des Beobachtungsfernrohres, insbesondere auch die Bestimmung der Intensität der Nebenmaxima auf der Horizontalachse und des Verhältnisses ihrer Intensität zu derjenigen der Hauptmaxima. Denn im Gegensatz zu der Aussage bei Schouten, der angibt, daß — außer an den Stellen der Hauptmaxima — die Intensität überall Null ist, existieren noch zwischen den Hauptmaximis eine größere Zahl von Nebenmaxima, mit denen wir uns noch näher beschäftigen werden. Außerdem fehlt — wie schon erwähnt — bei Schouten in der Angabe der Intensitätsabhängigkeit von der Gesamtlänge der Schallaufzeichnung.

Betrachten wir noch einmal die Formeln (6) und (7) für die Intensitätsverteilung längs der (horizontalen)  $x$ -Achse ( $\beta = \frac{\pi}{2} = R$ ), so erkennen wir, daß sich die Intensitätswerte an entsprechenden Stellen  $\tilde{r}$  verhalten wie  $\sin^2(2M\tilde{r}\pi + \tilde{r}\pi) : \sin^2(2M\tilde{r}\pi)$ . Das Verhältnis der entsprechenden Intensitätswerte ist für diesen Fall also

$$(\cos \tilde{r}\pi + \sin \tilde{r}\pi \cdot \cotg 2M\tilde{r}\pi)^2;$$

für  $\tilde{r} = n$  ganzzahlig, also für die Stellen der Hauptmaxima wird dies  $(2M+1)^2 : (2M)^2$ , so daß sich die entsprechenden Hauptmaxima also hier nur um einen konstanten Faktor in ihrer Intensität unterscheiden.

Die Formeln zeigen weiter — wie schon bekannt —, daß im Falle der rein periodischen Schallaufzeichnung  $p + q \cos \frac{2\pi x}{l}$  nur das nullte und erste der Hauptmaxima auftreten, und daß sich diese beiden Hauptmaxima in beiden bisher betrachteten Fällen wie  $4p^2 : q^2$  verhalten. Denn es wird

$$I_{F_{0,R}} = 2l^2 (2M+1)^2 p^2 \quad \text{bzw.} \quad 2l^2 (2M)^2 p^2 \quad (10a)$$

$$I_{F_{\frac{\lambda}{l}, R}} = \frac{1}{2} l^2 (2M+1)^2 q^2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{2} l^2 (2M)^2 q^2. \quad (10b)$$

Da man es aber in praktischen Fällen — besonders bei komplizierteren Schallaufzeichnungen — im allgemeinen nicht wird erreichen können, daß sowohl auf der

<sup>5)</sup> Schouten, Physica 7, 101 (1940).

positiven als auch auf der negativen Seite der  $x$ -Achse je eine ganze Zahl von Perioden liegt, wurden nacheinander noch andere Annahmen — zunächst für den Spezialfall der einfach-periodischen Schallaufzeichnung — zugrunde gelegt. Schon in dem noch verhältnismäßig einfachen Fall, daß auf beiden Seiten der  $x$ -Achse je  $(M+m)$  Perioden liegen, wo  $M$  wieder eine ganze Zahl,  $m$  ein echter Bruch ist, ergibt sich der wesentlich kompliziertere Ausdruck

$$2 I_{\tilde{r} \frac{\lambda}{l}, n} = \frac{4 l^2}{\tilde{r}^2 (\tilde{r}^2 - 1)^2 \pi^2} ([\tilde{r}^2 p - p + \tilde{r}^2 q \cos (2 m \pi)] \sin [2 \tilde{r} (M+m) \pi] - \tilde{r} q \sin (2 m \pi) \cos [2 \tilde{r} (M+m) \pi])^2. \quad (11)$$

Für  $\tilde{r} = n = 0$  ergibt dies

$$I_0 = 8 l^2 \left( (M+m) p + \frac{1}{2\pi} q \sin (2 m \pi) \right)^2. \quad (12_0)$$

Für  $\tilde{r} = n = 1$ , d. h.  $\cos \alpha = \frac{\lambda}{l}$ , ergibt sich

$$I_1 = 2 l^2 \left( (M+m) q + \frac{1}{2\pi} [2 p + q \cos (2 m \pi)] \sin (2 m \pi) \right)^2. \quad (12_1)$$

Für  $\tilde{r} = n = 2$ , d. h.  $\cos \alpha = 2 \frac{\lambda}{l}$ , ergibt sich

$$I_2 = \frac{2 l^2 \sin^2 (2 m \pi)}{3 \pi^2} (q \sin^2 (2 m \pi) + 3 [p + q \cos (2 m \pi)] \cos (2 m \pi))^2. \quad (12_2)$$

Wir erhalten jetzt also auch für  $n = 2$  und ebenso für  $n = 3$ ,  $n = 4$  usw. von Null verschiedene Werte, die indessen nicht mehr von  $M$  abhängen und bei größeren Werten von  $M$  zu  $I_0$  und  $I_1$  verhältnismäßig intensitätsschwach sind, nämlich nur etwa von der Größenordnung der zwischen den Hauptmaximis (nullter und erster Ordnung) noch auftretenden Nebenmaxima.

Außerdem erkennen wir an vorstehenden Ausdrücken, daß jetzt auch die Intensitätswerte  $I_0$  und  $I_1$  nicht mehr in dem oben angegeben einfachen Verhältnis  $4 p^2 : q^2$  stehen, daß man jetzt also nicht mehr — wenigstens nicht mehr streng — aus den Intensitäten des 0. und 1. Hauptmaximums auf das Verhältnis der Werte  $p$  und  $q$  der Schallaufzeichnung schließen kann.

Ist beispielsweise  $m = \frac{1}{4}$ , so ist

$$I_0 : I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : \dots = 4 \left[ \left( M + \frac{1}{4} \right) p + \frac{1}{2\pi} q \right]^2 : \left[ \left( M + \frac{1}{4} \right) q + \frac{1}{\pi} p \right]^2 : \left[ \frac{1}{3\pi} q \right]^2 : \left[ \frac{1}{5\pi} p \right]^2 : \left[ \frac{1}{15\pi} q \right]^2 : \dots \quad (13)$$

Ist  $p$  sehr klein, geht also die Kurve der Schallaufzeichnung fast bis zur Mittellinie, während  $q$  groß ist, so ist — sofern nicht  $M$  eine sehr große Zahl ist — die

Intensität des zweiten und evtl. auch noch die des vierten Hauptmaximums mit der des nullten Hauptmaximums größenordnungsmäßig vergleichbar. Es werden hier also noch schwache Oberschwingungen als vorhanden vorgetäuscht.

Daß diese höheren Ordnungen der (Haupt)maxima<sup>6)</sup> bei Schouten nicht auftreten, ist — ebenso wie das Fehlen der Nebenmaxima bei Schouten — dadurch bedingt, daß er die Schallaufzeichnung als unendlich lang oder doch als sehr lang,  $M$  also als sehr groß ( $= \infty$ ) voraussetzt. Da sich die für die zu analysierende Schallaufzeichnung charakteristischen Hauptmaxima mit  $M$  stark, die „falschen“ (Haupt)maxima sowie die evtl. wahrnehmbaren Nebenmaxima nur wenig ändern, wird es durch Veränderung von  $M$  (durch geeignete seitliche Abblendung) stets möglich sein, festzustellen, welches die charakteristischen Hauptmaxima sind.

Wir geben nachstehend auch noch — wieder bei Voraussetzung einer einfach periodischen Schallaufzeichnung — für den Fall die Formel der Intensitätsverteilung längs der (horizontalen)  $x$ -Achse, daß sich die Schallaufzeichnung von  $-X_1 = -(M_1 + m_1)l$  bis  $+X_2 = +(M_2 + m_2)l$  erstreckt, wobei wieder  $M_1$  und  $M_2$  zwei evtl. verschiedene ganze Zahlen,  $m_1$  und  $m_2$  zwei evtl. verschiedene echte Brüche sind, und wobei wieder — wie in den vorstehenden Ausdrücken — eine sehr kleine, annähernd punktförmige Lichtquelle vorausgesetzt wird. Da hier die Formel für den allgemeineren Fall:  $\cos \alpha = \tilde{r} \frac{\lambda}{L}$ ,  $\beta = \frac{\pi}{2}$  wesentlich umfangreicher ist, wollen wir ihn hier nicht ausführlich hinschreiben, sondern gleich die daraus sich für die Hauptmaxima ergebenden Werte angeben. Wir erhalten jetzt, wenn wir noch für die ganze zur Schallanalyse benutzte Länge des Filmes (der Schallaufzeichnung), die ja gleich  $(M_1 + M_2 + m_1 + m_2)l$  ist, den Buchstaben  $L$  schreiben,

$$I_0 = 2 \left( L p + \frac{1}{2\pi} q l [\sin(2m_1\pi) + \sin(2m_2\pi)] \right)^2 \quad (14_0)$$

$$\begin{aligned} I_1 = \frac{1}{2} q^2 L^2 + \frac{1}{4\pi} q l L [4 p (\sin(2m_1\pi) + \sin(2m_2\pi)) \\ + q (\sin(4m_1\pi) + \sin(4m_2\pi))] \\ + \frac{l^2}{2\pi^2} \left( 4 p^2 + q^2 \cos^2 \left( \frac{m_1 + m_2}{2} 2\pi \right) + 2 p q [\cos(2m_1\pi) + \cos(2m_2\pi)] \right. \\ \left. \cdot \sin^2 \left( \frac{m_1 + m_2}{2} 2\pi \right) \right), \end{aligned} \quad (14_1)$$

während die Ausdrücke für  $I_2, I_3, \dots$  wieder von  $L$  unabhängig werden, im allgemeinen aber nicht verschwinden. Wir wollen sie hier nicht explizite angeben. Dasselbe gilt von den Ausdrücken der Nebenmaxima.

Aus den angegebenen Werten für  $I_0$  und  $I_1$  erkennen wir, daß es schon in diesem einfachen Fall des einfach-periodischen Schalles kaum oder besser: nicht möglich sein wird, aus dem Intensitätsverhältnis dieser Linien genaue Folgerungen über das

<sup>6)</sup> Bei diesen handelt es sich streng genommen nicht mehr um „Haupt“-maxima, da sich das  $\sin \tilde{r} \pi$  des Nenners der allgemeinen, also für  $\beta = \frac{\pi}{2}$  geltenden Formel in  $\tilde{r} \pi$  verwandelt hat.

Verhältnis von  $p$  und  $q$  zu ziehen, da man ja die Größen  $m_1$  und  $m_2$  im allgemeinen nicht kennen wird.

Für die praktische Durchführung der optischen Schallanalyse ist noch von Bedeutung: Aus den oben angegebenen Ausdrücken für  $I_0$  und  $I_1$  und aus den hier nicht angegebenen Ausdrücken für  $I_2, I_3, \dots$  folgt, daß für  $m_1 + m_2 = 1$  die Hauptmaxima zweiter und höherer Ordnung verschwinden, während sich  $I_0:I_1 = 4p^2:q^2$  verhalten, da dann wieder

$$I_0 = 2L^2 p^2 \quad \text{und} \quad I_1 = \frac{1}{2} L^2 q^2 \quad (14^*)$$

wird.

Die Forderung  $m_1 + m_2 = 1$  bedeutet, daß der zur Schallanalyse benutzte Abschnitt des Films eine Länge  $L$  besitzt, die ein ganzes Vielfaches der Periode  $l$  der Schallaufzeichnung ist, im übrigen aber mit einer beliebigen Phase der Schallaufzeichnung beginnen kann und auch in der  $x$ -Richtung beliebig verschoben werden kann.

Die hier für den Fall des einfach-periodischen Schalles durchgeführten Untersuchungen lassen sich in entsprechender Weise im Anschluß an die Formel (5) für den Fall der Überlagerung einer größeren Zahl von einfach-periodischen Schallerscheinungen, also auch für anharmonische Schallfunktionen durchführen, da sich diese ja durch Überlagerung einfach-periodischer Funktionen darstellen lassen. Die Ausdrücke werden natürlich dann wesentlich komplizierter, da im allgemeinen Ausdruck der Intensitätsverteilung die einzelnen einfachperiodischen Funktionen in Wechselwirkung treten, wie dies schon z. B. im Falle des einfach-periodischen Schalles in dem für  $I_1$  angegebenen Ausdruck (14<sub>1</sub>) zwischen  $p$  und  $q$  geschieht.

Bevor wir diesen komplizierteren Fall in der angegebenen Weise behandeln, kehren wir noch einmal zu dem oben angegebenen Ausdruck (3) der Intensitätsverteilung längs der (horizontalen)  $x$ -Achse für die allgemeine, also evtl. auch anharmonische Schallaufzeichnung  $\pm Y = f(x)$  bzw.  $Y = y_0 \pm f(x)$  mit kleinem Werte von  $y_0$  und kleiner Lichtquelle zurück, den wir jetzt mit  $\cos \alpha = \tilde{r} \frac{\lambda}{l}$  und unter Fortlassung des durch die Größe der Lichtquelle gegebenen Faktors  $16 \alpha_1^2 \alpha_2^2$  schreiben:

$$I_{\tilde{r} \frac{\lambda}{l}, R} = 2 \left| \int_{-X_1}^{+X_2} f(x) e^{i \cdot 2\pi \tilde{r} \frac{x}{l}} dx \right|^2. \quad (15)$$

Wählen wir nun zunächst  $X_1 = X_2 = l$  und setzen wir  $2\pi \frac{x}{l} = w$ , so erhalten wir

$$I_{\tilde{r} \frac{\lambda}{l}, R} = 2l^2 \left( \left( \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f\left(\frac{l}{2\pi} w\right) \cos(rw) dw + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f\left(-\frac{l}{2\pi} w\right) \cos(rw) dw \right)^2 \right. \\ \left. + \left( \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f\left(\frac{l}{2\pi} w\right) \sin(rw) dw - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f\left(-\frac{l}{2\pi} w\right) \sin(rw) dw \right)^2 \right). \quad (16)$$

Beachten wir noch, daß  $\cos(rw) = \cos(-rw)$  und  $\sin(rw) = -\sin(-rw)$  ist, so erkennen wir, daß wir für  $\tilde{r} = n$  mit ganzzahligem  $n$ -Wert hierfür schreiben können

$$I_F \frac{\lambda}{n \frac{1}{l}, R} = \frac{1}{2} l^2 ((a_n^+ + a_n^-)^2 + (b_n^+ - b_n^-)^2). \quad (17)$$

Hierin sind  $a_n^+$  und  $b_n^+$  die Koeffizienten der Fourier-Entwicklung der Funktion  $h_1(w) = f\left(+\frac{l}{2\pi}w\right) = f(x)$  nach  $w$  (nicht: nach  $x$ ) und  $a_n^-$  und  $b_n^-$  die Koeffizienten der Fourier-Entwicklung der Funktion  $h_2(w) = f\left(-\frac{l}{2\pi}w\right) = f(-x)$  nach  $w$  (nicht: nach  $x$ ).

Ist  $f(-x) = f(+x)$ , eine Annahme, die aber im allgemeinen nicht zutreffen wird, so ist  $a_n^+ = a_n^-$  und  $b_n^+ = b_n^-$  und es wird

$$I_F \frac{\lambda}{n \frac{1}{l}, R} = 2 l^2 a_n^2. \quad (17^a)$$

Ist demnach ein bestimmter Film mit beliebiger, evtl. anharmonischer Schallaufzeichnung vorgegeben, so erhalten wir die  $a_n$ -Koeffizienten der Fourier-Entwicklung nach  $w = 2\pi \frac{x}{l}$ , indem wir die Schallaufzeichnung spiegelbildlich nebeneinander kopieren, so daß  $f(-x) = f(+x)$  wird, und diesen Film zur optischen Schallanalyse benutzen. Bezeichnen wir in diesem Fall den Intensitätswert des  $n$ -ten Hauptmaximums auf der (horizontalen)  $x$ -Achse durch  $I_n^{(2)}$ , so ist

$$a_n \text{ proportional zu } \frac{1}{l} \sqrt{\frac{1}{2} I_n^{(2)}}. \quad (18a)$$

Um die  $b_n$ -Koeffizienten der Fourier-Entwicklung von  $f(x)$  nach  $w$  zu erhalten, decken wir von dem spiegelbildlich nebeneinander kopierten Film den spiegelbildlich kopierten Teil ab, lassen aber den Film in seiner vorigen Lage, also so, daß die Stelle, an der die beiden spiegelbildlich kopierten Teile zusammenstoßen, auf der optischen Achse der Objektive liegt. Bezeichnen wir in diesem Fall den Intensitätswert des  $n$ -ten Hauptmaximums auf der (horizontalen) Achse durch  $I_n^{(1)}$ , so ist jetzt

$$I_n^{(1)} = \frac{1}{2} l^2 (a_n^2 + b_n^2),$$

so daß

$$b_n \text{ proportional zu } \frac{1}{l} \sqrt{2 I_n^{(1)} - \frac{1}{2} I_n^{(2)}}. \quad (18b)$$

Zu bemerken ist, daß noch geprüft werden muß, ob die sich für nichtganzzahlige  $\tilde{r}$ -Werte ergebenden Nebenmaxima in allen Fällen genügend intensitätsschwach sind, verglichen mit den Hauptmaximis für  $\tilde{r} = n$  ganzzahlig, um mit diesen nicht verwechselt zu werden. Es ist aber anzunehmen, daß bei einem Film, der die Schallaufzeichnung  $f(x)$  mehrmals ( $M$ -mal) nebeneinander enthält — und ebenso dann die spiegelsymmetrische Aufzeichnung  $M$ -mal — die Intensität der

Hauptmaxima wieder zu  $M^2$  proportional ist, während dies für die Nebenmaxima nicht anzunehmen ist.

Mit Rücksicht auf ein spezielles durchzurechnendes Zahlenbeispiel der optischen Schallanalyse seien die allgemeinen theoretischen Untersuchungen noch weiter fortgesetzt und erweitert.

Handelt es sich bei der zu analysierenden Schallaufzeichnung um ein Frequenzgemisch aus mehreren Teilschwingungen, deren Frequenzen — in Hertz gemessen — durch  $F_j$  bezeichnet seien, und beträgt die Filmgeschwindigkeit bei der Aufzeichnung des Schalles  $L$  mm sec<sup>-1</sup>, so ist die in (4) benutzte Größe  $k_j = \frac{2\pi}{l_j}$  gegeben durch die Beziehung

$$k_j = \frac{2\pi}{l_j} = \frac{2\pi}{L} F_j. \quad (19)$$

Wir können also  $F_j$  mit dem dort benutzten  $\nu_j$  und gleichzeitig  $\frac{1}{L}$  mit dem dortigen  $T$  identifizieren, während  $l_j = \frac{L}{F_j} = \frac{1}{T\nu_j}$  ist. Wir benutzen nun die auf S. 120 für  $I_{F_{\text{PKT}}}$  angegebene Formel (5), in der wir noch im vorliegenden Fall  $p = 0$  setzen, das vorliegende Frequenzgemisch in der Schallaufzeichnung also als durch

$$f(x) = \sum q_j \cos k_j x$$

gegeben annehmen. Die Anwendung jener Formel setzt noch voraus, daß  $X_1 = X_2 (= X)$  ist, daß also die Mitte der  $x$ -Achse der Schallaufzeichnung auf der optischen Achse von Kollimator und Beobachtungsfernrohr liegt, und daß an dieser Stelle die einzelnen in der Schallaufzeichnung enthaltenen Frequenzen gleiche Phase — und zwar ihre Maximalamplitude  $q_j$  — besitzen.

Wir setzen nun  $\cos \alpha = r \frac{\lambda}{2X} \left( = \tilde{r} \frac{\lambda}{l}, \text{ also } r = \tilde{r} \frac{2X}{l} \right)$ , worin wieder  $r$  eine beliebige nicht notwendig ganze Zahl ist. Dann lautet jene Formel (5) von S. 120, da noch  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  ist, nach einigen Umformungen

$$I_{F_{\frac{\lambda}{2X}, \pi}} = 50 \left( \sum_j q_j \frac{2 \left( r \sin(r\pi) \cos\left(\frac{2X}{L} \nu_j \pi\right) - \frac{2X}{L} \nu_j \cos(r\pi) \sin\left(\frac{2X}{L} \nu_j \pi\right) \right)}{\left(r\pi - \frac{2X}{L} \nu_j \pi\right) \left(r + \frac{2X}{L} \nu_j\right)} \right)^2. \quad (21)$$

Man erkennt leicht, daß jeder der Einzelsummanden in vorstehender Formel sein Hauptmaximum nahe der Stelle

$$r = \frac{2X}{L} \nu_j = r_{j0}, \text{ d. h. für } \cos \alpha = \frac{\lambda}{L} \nu_j = \frac{\lambda}{l} \quad (22)$$

hat. Für diesen  $r$ -Wert nehmen Zähler und Nenner des betreffenden Summanden den Wert 0 an. Der Wert des betreffenden Summanden an jener Stelle, also sein Maximalwert, ist angenähert — aber nicht genau, wie wir unten noch sehen werden — gleich  $q_j$ .

Außer diesem Hauptmaximum besitzt jeder der Einzelsummanden noch eine sehr große Zahl allmählich abnehmender Nebenmaxima. Die zwischen den ver-

schiedenen Maximis liegenden Nullstellen der Einzelsummanden errechnen sich aus der Beziehung

$$r \operatorname{tg}(r\pi) = \frac{2X}{L} v_j \operatorname{tg}\left(\frac{2X}{L} v_j \pi\right). \quad (23)$$

Um demnach die Nullstellen der Einzelsummanden — bei Anwendung der vorstehenden Formeln auf bestimmte Fälle der praktischen Schallanalyse — leichter zu finden, empfiehlt es sich, Tabellen der Funktion  $r \operatorname{tg}(r\pi)$  in Abständen von 0,05 für die  $r$ -Werte zu berechnen. Um dann den  $r$ -Wert zu finden, für den  $r \operatorname{tg}(r\pi)$  einen bestimmten — hier: durch  $X$ ,  $L$  und  $v_j$  nach obiger Formel näher bestimmten — Wert  $a$  annimmt, suchen wir in der Tabelle eine Näherungslösung  $R$  für  $r$ , für die — nach der Tabelle — gilt:  $R \operatorname{tg}(R\pi) = A$ . Das gesuchte  $r$  setzen wir gleich  $R + \varepsilon$ , wo nach Voraussetzung  $\varepsilon < 0,03$  sein wird. Das gesuchte  $r$  ergibt sich dann mit stets ausreichender Näherung zu

$$r = R + \varepsilon = R + \frac{a - A}{\pi R + \frac{A}{R}(\pi a + 1)}, \quad (24)$$

worin wir für  $\pi$  noch mit im allgemeinen hinreichender Näherung den Wert 3 nehmen können.

Der oben für  $I_{F \frac{\lambda}{2X}, R}$  angegebene Ausdruck läßt sich noch weiter in eine für praktische Berechnungen besonders vorteilhafte Form umformen, indem man den in (22) eingeführten Wert  $r_{j0}$  benutzt. Es wird dann, wenn wir noch  $r - r_{j0} = s_j$  setzen,

$$I_{F \frac{\lambda}{2X}, R} = 50 \left[ \sum_j q_j \left( \frac{\sin s_j \pi}{s_j \pi} + \frac{\sin ([2r_{j0} + s_j] \pi)}{[2r_{j0} + s_j] \pi} \right) \right]^2. \quad (25)$$

Für große Werte von  $r_{j0}$  wird das zweite Glied des betreffenden Summanden sehr klein, so daß es in vielen Fällen vernachlässigt werden kann. Die Größe  $s_j$  hat ihren Nullwert, das erste Glied des  $j$ -ten Summanden den Wert  $q_j$  an der Stelle  $r = r_{j0}$ , also an der Stelle, von der oben gesagt war, daß in ihrer Nähe das Hauptmaximum des betreffenden Einzelsummanden liegt. Wir erkennen an vorstehender Formel besonders einfach, daß — wie bereits oben erwähnt — der Einzelsummand an der Stelle  $r = r_{j0}$  angenähert, aber nicht genau den Wert  $q_j$  besitzt, und daß auch  $r = r_{j0}$  nicht genau die Lage des Hauptmaximums des betreffenden Summanden angibt.

Die vorstehend angegebene Formel für den Verlauf der Lichtintensität längs der  $x$ -Achse der Brennebene des Beobachtungsfernrohres eignet sich besonders gut auch für die graphische Auswertung. Es ist indessen erforderlich, eine genügend weit gehende Tabelle der Funktionswerte

$$\frac{\sin r \pi}{r \pi}$$

zu berechnen und die Werte graphisch darzustellen. Die für diese Funktion gedruckt vorliegenden Tabellen sind leider nicht ausreichend, so daß hierfür neue Tabellen berechnet wurden.

Für  $r = 0$ , d. h.  $\cos \alpha = 0$ ,  $\alpha = \frac{\pi}{2}$  (und  $\beta = R = \frac{\pi}{2}$ ), werden beide Summanden in (25) einander gleich, so daß die Intensität im Schnittpunkt der optischen Achse mit der achsensenkrechten Brennpunktebene, d. h. im Brennpunkt des Objectives des Beobachtungsfernrohres den Wert

$$I_{F_0, R} = 50 \left[ \sum_j q_j \cdot 2 \frac{\sin r_{j0} \pi}{r_{j0} \pi} \right]^2 \quad (26)$$

annimmt.

## II. Anwendung der Formeln (21) bis (25) auf ein spezielles Frequenzgemisch

Im Anschluß an die im vorigen Abschnitt angegebenen Formeln soll nachstehend ein spezielles Frequenzgemisch betrachtet und untersucht werden, ob und in welchem Umfange die optische Schallanalyse normaler Art eine einwandfreie Bestimmung der im Gemisch enthaltenen Frequenzen und ihrer Amplitudenverhältnisse erwarten läßt. Gleichzeitig erkennen wir an dem durchzuführenden Beispiel die praktische Anwendung der Formeln (21) bis (25) des vorigen Abschnittes.

Als zu analysierendes akustisches Frequenzgemisch wählen wir ein Gemisch von 7 über einen verhältnismäßig weiten Frequenzbereich verteilten und entsprechend mehr oder weniger eng benachbarten Frequenzen, die auch in ihrer Amplitude zum Teil nur wenig, zum Teil aber auch sehr stark verschieden sind.

Den durchgeführten zahlenmäßigen Berechnungen wurde dementsprechend folgendes Frequenzgemisch

$$f(x) = \sum_j q_j \cos \left( \frac{2\pi}{L} v_j x \right)$$

mit

$j =$	1	2	3	4	5	6	7
$v_j =$	2400	2280	1580	1220	1020	650	290 Hertz
$q_j =$	100	50	60	100	3	100	8

zugrunde gelegt. Die Geschwindigkeit  $L$  des Filmes bei der Schallaufzeichnung wurde mit  $320 \text{ mm sec}^{-1}$  angenommen. Die Länge des zur Analyse benutzten durchleuchteten Filmbereiches wurde zu  $10 \text{ mm}$  angenommen. Ferner wurde vorausgesetzt, daß dieser durchleuchtete Filmbereich symmetrisch zur optischen Achse des Kollimators und des Fernrohres liegt, und daß die verschiedenen Frequenzen des Frequenzgemisches in der Mitte des durchleuchteten Filmbereiches gleiche Phase, und zwar ein Maximum, besitzen.

Zur Berechnung der Lage der Lichtmaxima und allgemeiner der Lichtverteilung längs der Abszisse im Fernrohr wurden die auf S. 127 und 128 angegebenen Formeln (21) bis (25) benutzt, worin noch  $2X = 10$  und  $L = 320$  zu setzen war. Es wurden zunächst die Werte  $r_{j0}$  bestimmt, die mit großer Näherung die Lage der Hauptmaxima der Einzelsummanden der Formel (21) angeben. Es ergaben

sich folgende Werte:

$j =$	1	2	3	4	5	6	7
$r_{j0} =$	75	71,25	49,375	38,125	31,875	20,3125	9,0625

Um den funktionalen Verlauf der Einzelsummanden der vorerwähnten Formel zu bestimmen — die die Einzelsummanden in ihrer Abhängigkeit von  $r$  darstellenden Kurven sind dann (graphisch) zu addieren und die so durch Addition erhaltene Kurve ist sodann zu quadrieren —, war es u. a. notwendig, die Nullstellen jener Einzelsummanden zu berechnen, wie dies durch Formel (23) und (24) und den zugehörigen Text angegeben wurde. Zu diesem Zwecke wurde die Funktion  $r \operatorname{tg}(r\pi)$  für  $r = 0$  bis 100 in Abständen von 0,05 berechnet, tabuliert und graphisch dargestellt (vgl. Tabelle 1<sup>7)</sup>).

Um die Berechnung der Werte der Einzelsummanden für die verschiedenen  $r$ -Werte zu erleichtern, wurde entsprechend die Funktion  $r \sin(r\pi)$  für  $r = 0$  bis 100 in Abständen von 0,05 berechnet, tabuliert und graphisch dargestellt (Tabelle 2<sup>7)</sup>).

Die Berechnung der Nullstellen geschah sodann mit Benutzung der Tabelle für  $r \operatorname{tg}(r\pi)$  und der auf S. 128 des ersten Teiles dieser Arbeit angegebenen Korrektionsformel (24).

Entsprechend wurde die Tabelle der Funktion  $r \sin(r\pi)$  zur Berechnung zwischenliegender Funktionswerte der Einzelsummanden benutzt.

Da die auf S. 128 des ersten Teiles dieser Arbeit angegebene Formel (25) für die Berechnung der Intensitätsverteilung für die Berechnung der Zwischenwerte der Einzelsummanden eine gewisse Vereinfachung bedeutet, vorausgesetzt, daß eine genügend weit gehende Tabelle der Funktion  $\frac{\sin(r\pi)}{r\pi}$  vorliegt, wurde auch diese Funktion für  $r = 0$  bis 100 in Abständen von 0,05 berechnet und tabuliert (Tabelle 3<sup>7)</sup>).

Es wurde so der Funktionsverlauf der Einzelsummanden ermittelt und in Abhängigkeit von  $r$  graphisch dargestellt, wobei mit Rücksicht darauf, daß in dem zu analysierenden Frequenzgemisch auch eine Frequenz mit der Amplitude  $q = 3$  auftritt, für die das Hauptmaximum des zugehörigen Einzelsummanden nur den Wert 3 besitzt, während bei anderen Frequenzen des Frequenzgemisches Amplitude und Hauptmaximum den Wert 100 haben, der Funktionsverlauf der Einzelsummanden mit seinen vielen Schwingungen bis herab zu einem Nebenmaximum von etwa 1,5 aufzuzeichnen war.

Nachdem dies für die sieben Frequenzen des Frequenzgemisches über der gleichen Abszissenachse geschehen war, wurden diese Kurven graphisch addiert und das Ergebnis quadriert. (Da es sich nur um relative Werte der Intensitätsverteilung im Beobachtungsfernrohr handelt, wurde der in den Formeln auftretende — unwesentliche — Faktor 50 unberücksichtigt gelassen.)

<sup>7)</sup> Da die erwähnten Tabellen für  $r \operatorname{tg}(r\pi)$ ,  $r \sin(r\pi)$  und  $\frac{\sin(r\pi)}{r\pi}$  [mit  $r = 0$  bis 100 in Abständen von 0,05] aus räumlichen Gründen hier nicht abgedruckt werden konnten, können sie gegen Erstattung der Unkosten vom Verf. direkt bezogen werden.

Die beiliegenden Kurvenblätter (Abb. 1) zeigen sowohl den Verlauf der Einzelsummanden und ihre additive Zusammenfassung als auch — über besonderer Abszissenachse — das durch Quadrieren jener Überlagerungskurve erhaltene Ergebnis, wobei indessen Intensitäten kleiner als 0,005<sup>2</sup> der maximal auftretenden Intensität nicht mehr gezeichnet wurden. Wir setzen im folgenden die Maximalintensität gleich 100<sup>2</sup>.

Wir erkennen zunächst, daß — je nachdem, welchen Intensitätswert wir als „Schwellenwert“ ansehen — weniger oder wesentlich mehr Intensitätsmaxima auftreten, als wir nach der Zahl der im Frequenzgemisch auftretenden Frequenzen erwarten. Außerdem aber erkennen wir, daß auch die auftretenden Hauptmaxima — besonders dort, wo die zu analysierenden Frequenzen enger benachbart sind — weder hinsichtlich ihrer Lage noch hinsichtlich ihrer Intensität bzw. ihres Intensitätsverhältnisses den zugehörigen zu analysierenden Frequenzen genau entsprechen, also bez. der im Frequenzgemisch enthaltenen Frequenzen und relativen Amplituden zu falschen Ergebnissen führen.

Beschränken wir uns bei der „Deutung“ der Intensitätsmaxima im Sinne der Schallanalyse auf solche Intensitätsmaxima, die größer oder gleich 0,015 der Maximalintensität 100<sup>2</sup> sind, so haben wir der Intensitätsdarstellung zu entnehmen, daß in dem Frequenzgemisch folgende Frequenzen mit den in Klammern beigesetzten (relativen) Amplituden enthalten sind:

2480 (15), 2448 (22,4), 2401,9 (96), 2352 (15), 2276 (45,6),

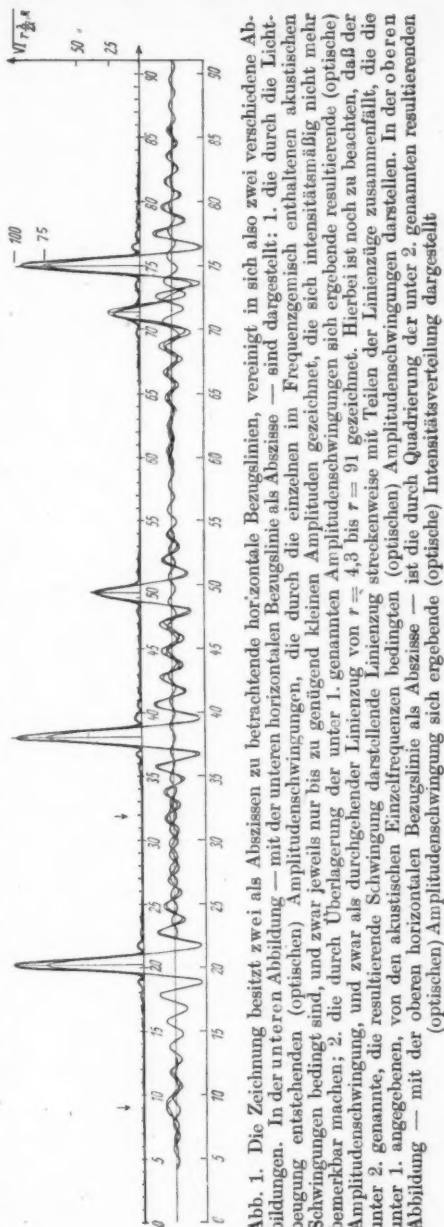


Abb. 1. Die Zeichnung besitzt zwei als Abszissen zu betrachtende horizontale Bezugslinien, vereinigt in sich also zwei verschiedene Abbildungen. In der unteren Abbildung — mit der unteren horizontalen Bezugslinie als Abszisse — sind dargestellt: 1. die durch die Lichtbeugung entstehenden (optischen) Amplitudenschwingungen, die durch die einzelnen im Frequenzgemisch enthaltenen akustischen Schwingungen bedingt sind, und zwar jeweils nur bis zu genügend kleinen Amplituden, die sich intensitätsmäßig nicht mehr bemerkbar machen; 2. die durch Überlagerung der unter 1. genannten Amplitudenschwingungen sich ergebende resultierende (optische) Amplitudenschwingung, und zwar als durchgehender Linienzug von  $r = 4,3$  bis  $r = 91$  gezeichnet. Hierbei ist noch zu beachten, daß der unter 2. genannte, die resultierende Schwingung darstellende Linienzug streckenweise mit Teilen der Linienzüge zusammenfällt, die die unter 1. angegebenen, von den akustischen Einzelfrequenzen bedingten (optischen) Amplitudenschwingungen darstellen. In der oberen Abbildung — mit der oberen horizontalen Bezugslinie als Abszisse — ist die durch Quadrieren der unter 2. genannten resultierenden (optischen) Amplitudenschwingung sich ergebende (optische) Intensitätsverteilung dargestellt.

2231,2 (15), 1627 (12,5), **1580 (58,3)**, 1532 (13,5), 1300,8 (15), 1268,8 (21,5), **1220,8 (98,5)**, 1173,6 (19,5), 696 (21,2), **650 (100)**, 604 (21,2), 571,2 (12,5).

Die vorstehend fett gedruckten Werte entsprechen den Frequenzen  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_6$ , weichen aber auch von diesen zum Teil sowohl hinsichtlich der Frequenz als auch hinsichtlich der Amplitude ab, während die Frequenzen  $\nu_5$  und  $\nu_7$  wegen ihrer kleinen Amplitude ( $< 12,5$ ) vorstehend nicht mehr aufgeführt wurden. In der graphischen Darstellung sind ihre Soll-Lagen durch Pfeile angedeutet. Man erkennt, daß auch dort kein Zusammenfallen mit ausgesprochenen Maximis vorliegt, wohl aber, daß in der Nähe etwas größere Maxima auftreten, so daß auch hier eine Frequenzabweichung herausgelesen werden muß, abgesehen von der Tatsache, daß noch eine ziemlich große Zahl von Intensitätsmaximis jener Größe längs der ganzen Abszisse auftreten.

Zusammenfassend kann hiernach bezüglich der Brauchbarkeit der Methode der optischen Schallanalyse — in der bisher praktisch benutzten Form — gesagt werden, daß sie wenigstens näherungsweise richtige und einwandfreie Ergebnisse nur liefert, sofern es sich bei der Frequenzmischung nur um Frequenzen handelt, deren Amplitudenverhältnisse nicht mehr als im Verhältnis von etwa 100:30 schwanken, und sofern nicht zu nahe benachbarte Frequenzen in dem Gemisch auftreten. Und auch dann, wenn diese Voraussetzungen erfüllt sind, wird man die Frequenzen nur mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 15$  Hertz und die zugehörigen Amplituden mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 10\%$  erwarten dürfen.

Über die auf S. 125 und 126 des ersten Teiles im Anschluß an die Formeln (16) bis (17\*) in (18a) und (18b) angegebene andere Form der optischen Schallanalyse ist durch diese vorliegende Untersuchung nichts ausgesagt. Ihre Genauigkeit müßte gegebenenfalls gesondert untersucht werden.

Potsdam-Babelsberg, Institut für Forschung, Entwicklung und Unterricht  
in Physik, Mathematik und Optik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1949.)

## Die Geschwindigkeit und Struktur von intensiven Stoßwellen in Gasen\*)

Von W. Döring

(Mit 4 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

Der Zusammenhang zwischen Druck und Dichte an einer Stoßwelle wird an Hand der Hugoniotgleichung für ein zweiatomiges Gas unter Berücksichtigung der Dissoziation und Ionisation qualitativ diskutiert. Mit wachsendem Druck muß die Dichte mehrere Maxima und Minima durchlaufen und asymptotisch bei unendlich hohem Druck einen Grenzwert erreichen, der bei Berücksichtigung des Strahlungseinflusses das siebenfache der Anfangsdichte beträgt. Für Stickstoff werden die Beziehungen quantitativ bis zur Erreichung einer Endtemperatur von 20000° ausgewertet. Aus dem Verlauf der Hugoniotkurven für verschiedene Annahmen über die spezifische Wärme werden Schlüsse über die Struktur der Stoßwelle gezogen. Wegen der Verzögerung in der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Translationsenergie einerseits, der Schwingungsenergie, Dissoziation und Ionisation andererseits tritt in intensiven Stoßwellen ein ausgeprägtes Maximum der der Translationsenergie entsprechenden Temperatur auf.

### Einleitung und Übersicht

Nach Riemann<sup>1)</sup> wird der Druckgradient in einer ebenen Verdichtungswelle in einem Gase mit der Zeit immer größer, bis schließlich eine Stoßwelle mit nahezu unstetigem Drucksprung entsteht. Nach Hugoniot<sup>2)</sup> besteht zwischen den Zustandsgrößen vor und hinter einer Stoßwelle nicht mehr die normale Adiabatenbeziehung. Vielmehr ist mit der Kompression durch eine Stoßwelle eine Zunahme der Entropie verbunden, welche aus der Hugoniotgleichung

$$E_2 - E_1 = \frac{1}{2} (p_1 + p_2) (V_1 - V_2) \quad (1)$$

folgt. Darin bedeutet  $E$  die innere Energie des Gases pro Masseneinheit,  $p$  den Druck und  $V$  das spezifische Volumen bzw. die reziproke Dichte  $V = 1/\rho$ . Der Index 1 bezeichnet die Zustandsgrößen vor der Stoßwelle, der Index 2 den Zustand dahinter. Die Fortschrittsengeschwindigkeit  $D$  einer ebenen Stoßwelle mit konstantem Drucksprung in einem homogenen, anfänglich ruhenden Gase ist gegeben durch

$$D = V_1 \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{V_1 - V_2}} \quad (2)$$

\*) Im Auszug vorgetragen auf der Physikertagung in Göttingen, September 1947.

<sup>1)</sup> B. Riemann, Abh. d. Gött. Gesell. d. Wiss. 8, 43 (1860).

<sup>2)</sup> H. Hugoniot, Journ. de l'école polytechn. Paris Heft 57 (1887) und 58 (1889).

$D$  ist stets größer als die Schallgeschwindigkeit und wächst mit wachsendem Druck  $p_2$  über alle Grenzen.

Durch die Gln. (1) und (2) sind bei bekannter Zustandsgleichung und bekannter spezifischer Wärme für einen gegebenen Anfangszustand mit den Daten  $p_1$ ,  $\varrho_1$  und  $T_1$  zu jeder Fortschreitungs geschwindigkeit  $D$  eindeutig alle Zustandsdaten  $p_2$ ,  $\varrho_2$  und  $T_2$  hinter der Stoßwelle gegeben. Eine numerische Auswertung dieser Zusammenhänge ist für verschiedene Annahmen über Zustandsgleichung und spezifische Wärme bereits mehrfach durchgeführt worden<sup>3)</sup>. Für Gase mit einem Anfangsdruck von 1 Atm. oder weniger ist dabei die Benutzung der idealen Gasgleichung auch für beliebig hohe Enddrücke  $p_2$  sicher zulässig, denn die Erwärmung des Gases durch die Stoßwelle ist so intensiv, daß die Dichte  $\varrho_2$  selbst im Grenzfalle  $p_2 \rightarrow \infty$  endlich bleibt. Bei konstant angenommener spezifischer Wärme erhält

man asymptotisch  $\lim_{p_2 \rightarrow \infty} \varrho_2/\varrho_1 = \frac{\kappa+1}{\kappa-1} (\kappa = c_p/c_v)$ , also für ein zweiatomiges Gas mit

$\kappa = 1,4$  den Grenzwert  $\varrho_2/\varrho_1 = 6$ . Die Dichte hinter einer Stoßwelle bleibt daher ziemlich gering, wenn sie es im Ausgangszustand war. Die Annahme, daß die spezifische Wärme temperaturunabhängig ist, ist aber nicht zulässig. Denn schon bei mäßigen Drucken  $p_2$  werden die Temperaturen  $T_2$  so hoch, daß in den Atomen innere Schwingungen und höhere Elektronenterme angeregt werden. Die von Becker benutzte Annahme, daß  $c_v$  linear mit der Temperatur  $T$  ansteigt, ist bis zu Temperaturen von etwa  $T_2 = 1000^\circ$  brauchbar. In verdünnten Gasen sind aber schon Stoßwellen mit Geschwindigkeiten bis zu  $D = 14000$  m/sek beobachtet worden<sup>4)</sup>, was nach der älteren Berechnung von Becker Temperaturen von etwa  $20000^\circ$  entspricht. Dann ist nicht nur die Dissoziation, sondern sogar die Ionisation der Atome wesentlich. Diese Vorgänge lassen sich nicht mehr durch eine geeignete Formel für die spezifische Wärme erfassen, weil der Energieinhalt dann von Druck und Dichte abhängig wird.

Berechnungen unter Berücksichtigung der Dissoziation und Ionisation sind für Stickstoff und Luft von Burkhardt<sup>5)</sup> durchgeführt worden. Er fand, daß die Dichte  $\varrho_2$  in Luft in Abhängigkeit vom Druck  $p_2$  bei einem Anfangsdruck von  $p_1 = 1$  Atm. ein Maximum durchläuft. Bei etwa  $p_2 = 700$  Atm. ist  $\varrho_2$  das 11,5-fache der Ausgangsdichte und nimmt dann mit weiter zunehmendem Druck  $p_2$  wegen der Zunahme der Dissoziation wieder ab. Im folgenden soll gezeigt werden, daß eine solche Abnahme der Dichte  $\varrho_2$  mit wachsendem Druck  $p_2$  jedes Mal auftreten muß, wenn eine Dissoziations- oder Ionisationsstufe überschritten worden ist. Die quantitative Berechnung wird im zweiten Teil für Stickstoff durchgeführt werden. Da Stickstoff außer der Dissoziation noch 7 Ionisationsstufen besitzt, wird bei genügend kleinem Anfangsdruck  $p_1$  die Dichte  $\varrho_2$  als Funktion von  $p_2$  achtmal ein Maximum durchlaufen, von denen allerdings bei zu kleinen Unterschieden zwischen den Ionisationsarbeiten einige zusammenfließen können. Nach vollständiger Ionisation muß  $\varrho_2$  mit wachsendem Druck  $p_2$  abnehmen und würde im Grenzfalle  $p_2 \rightarrow \infty$  den Grenzwert  $\varrho_2/\varrho_1 = 4$  erreichen, wenn nicht schließlich

<sup>3)</sup> R. Rüdberg, Artilleristische Monatshefte 1916, 237; R. Becker, Z. Physik 8, 321 (1922).

<sup>4)</sup> R. Becker, Z. Elektrochem. 23, 40 (1917).

<sup>5)</sup> G. Burkhardt, unveröffentlichte Berichte der Luftkriegsakademie Berlin-Gatow. Vgl. Naturforschung und Medizin in Deutschland (Fiat-Review) Bd. 5, Hydro- und Aerodynamik, herausgegeben von A. Betz, Kap. 5: Detonationen. Ferner: W. Döring und G. Burkhardt, Beiträge zur Theorie der Detonation. Zentrale für wiss. Berichtswesen. Forschungsbericht Nr. 1939 (1944).

der Strahlungsdruck wesentlich würde. Das Gebiet extrem intensiver Stoßwellen ist kürzlich von Sachs\*) theoretisch untersucht worden und soll deshalb in dieser Arbeit außer Betracht bleiben. Am Schluß des ersten Teiles wird nur qualitativ erörtert werden, wie der hier betrachtete Verlauf an das von Sachs berechnete Verhalten anschließt. Die quantitative Berechnung wird in dieser Arbeit nur bis zu solchen Drucken durchgeführt werden, bei denen Dissoziation und einmalige Ionisation merklich ist. Im letzten Teil der Arbeit wird qualitativ diskutiert werden, in welcher Weise die Anregung, Dissoziation und Ionisation die innere Struktur von stationären Stoßwellen beeinflusst. Da sich das Ionisationsgleichgewicht sicher langsamer einstellt als das Dissoziationsgleichgewicht und dieses wiederum langsamer als der Ausgleich zwischen Schwingungsenergie einerseits, Translations- und Rotationsenergie andererseits, tritt in einer Stoßwelle ein räumlich recht komplizierter Verlauf von Temperatur und Druck auf, welcher sich jedoch qualitativ mit Hilfe der Hugoniotkurven übersehen läßt. Es treten ausgeprägte Maxima der Temperatur auf, was für die Deutung der beobachteten Leuchteerscheinungen an solchen Stoßwellen sicher von Wichtigkeit ist.

### I. Qualitative Diskussion des Verlaufes der Hugoniotkurve in zweiatomigen Gasen

In zweiatomigen Gasen ist bei Zimmertemperatur im allgemeinen die Rotationsenergie voll angeregt, die Schwingungsenergie dagegen praktisch gar nicht. Ist  $M$  das Molekulargewicht des Gases, so beträgt dann die innere Energie pro Masseneinheit

$$E = \frac{5}{2} \frac{RT}{M} = \frac{5}{2} p V. \quad (3)$$

Setzt man diesen Ausdruck für  $E_1$  und  $E_2$  in die Hugoniotgleichung (1) ein, so erhält man

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{6 p_2/p_1 + 1}{p_2/p_1 + 6}. \quad (4)$$

Mit wachsendem Druck  $p_2$  steigt also das Dichteverhältnis  $\rho_2/\rho_1$  an und erreicht im Limes  $p_2 \rightarrow \infty$  den Grenzwert 6 (vgl. Abb. 1, Kurve a). In Wirklichkeit gilt Gl. (4) nur in einem sehr beschränkten Bereich des Druckverhältnisses  $p_2/p_1$ , weil die Moleküle nicht starr sind. Lange bevor der Grenzwert  $\rho_2/\rho_1 = 6$  nahezu erreicht ist, wird die Temperatur  $T_2$  so groß, daß die Moleküle Schwingungsenergie aufnehmen. Wenn man die Schwingung eines zweiatomigen Moleküles angenähert als harmonischen Oszillator behandelt, muß schließlich im Endzustand hinter der Stoßwelle, wenn die Schwingungsenergie schon vor Eintritt der Dissoziation voll angeregt ist, gelten:

$$E_2 = \frac{7}{2} \frac{RT_2}{M} = \frac{7}{2} p_2 V_2. \quad (5)$$

Im Ausgangszustand gilt dagegen nach wie vor

$$E_1 = \frac{5}{2} \frac{RT_1}{M} = \frac{5}{2} p_1 V_1. \quad (3a)$$

Mit diesem Ansatz folgt aus (1)

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{8 p_2/p_1 + 1}{p_2/p_1 + 6}. \quad (6)$$

\*) R. G. Sachs, Physic. Rev. 69, 514 (1946).

Nach dieser Formel erhält man beim gleichen Druckverhältnis ein größeres Verhältnis der Dichten  $\rho_2/\rho_1$  als nach Formel (4). Im Grenzfall  $p_2/p_1 \rightarrow \infty$  ergibt sich  $\rho_2/\rho_1 = 8$ . Mit steigendem Druckverhältnis  $p_2/p_1$  muß also die tatsächliche Hugoniotkurve von dem durch (4) gegebenen Verlauf in Richtung auf höhere Dichten hin abweichen und in dem Maße, wie im Endzustand die Schwingungsenergie angeregt wird, allmählich in den Verlauf nach Formel (6) einmünden. Wo dieser Übergang erfolgt, hängt von der Anfangstemperatur  $T_1$  ab und von der Größe der Eigenfrequenzen des Moleküls und kann allgemein nicht angegeben werden. In Teil II werden wir den Verlauf für Stickstoff genau berechnen. Formel (6) ist auch nur eine Näherung, weil die Molekülschwingungen in der Regel nicht harmonisch

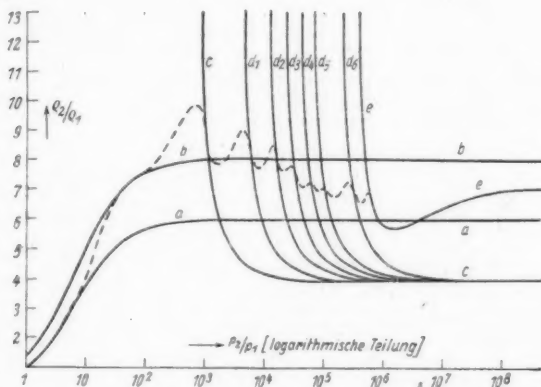


Abb. 1. Der Verlauf der Hugoniotkurve für ein zweiatomiges Gas (qualitativ). a) Für starre Moleküle. b) Für harmonisch schwingende Moleküle mit voller Schwingungsanregung im Endzustand und ohne Schwingung im Ausgangszustand. c) Für völlige Dissoziation im Endzustand ohne Anregung höherer Elektronenterme im Atom (für Stickstoff).  $d_1$  bis  $d_6$ . Für völlige Dissoziation und ein- bis sechsmalige Ionisation im Endzustand, ohne Anregung höherer Elektronenterme in den Ionen und ohne Berücksichtigung des Strahlungsdruckes (für Stickstoff). e) Für vollständige Ionisation aller Elektronen im Endzustand unter Berücksichtigung des Strahlungsdruckes (für Stickstoff). Gestrichelt: Vermuteter qualitativer Verlauf der tatsächlichen Hugoniotkurve

erfolgen. Die Berücksichtigung der Anharmonizität würde ergeben, daß tatsächlich  $\rho_2/\rho_1$  bei hohen Drucken  $p_2$  bzw. Temperaturen  $T_2$  größer wird als Gleichung (6) angibt. Stärker noch macht sich bemerkbar, daß schließlich auch höhere Elektronenterme des Moleküls angeregt werden. Dadurch wird der Energieinhalt des Moleküls höher, als es in Gl. (5) angenommen wurde, was zu größeren Dichteverhältnissen Anlaß gibt.

Ein völlig verändertes Verhalten findet man beim Einsetzen der Dissoziation. Qualitativ läßt sich der Verlauf der Hugoniot-Kurve abschätzen, wenn man nur die Grenzkurve berechnet, die nach völliger Dissoziation erreicht ist. Wenn man annimmt, daß in den Atomen keine höheren Elektronenterme angeregt sind, ist dann die innere Energie pro Mol des Ausgangsgases bei Dissoziation in 2 gleiche Atome  $2 \cdot \frac{3}{2} R T_2$ . Dazu kommt aber noch die Dissoziationsarbeit, welche pro Mol mit  $U_d$  bezeichnet werden soll. Drückt man die Temperatur des völlig disso-

zierten Gases mit Hilfe der Zustandsgleichung  $p_2 V_2 = \frac{2 R T_2}{M}$  durch Druck  $p_2$  und Volumen  $V_2$  aus, so erhält man

$$E_2 = \frac{3}{2} p_2 V_2 + \frac{U_d}{M}. \quad (7)$$

Setzt man dies und Gl. (3a) in (1) ein, so ergibt sich

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{4 p_2/p_1 + 1}{p_2/p_1 + 6 - \frac{2 U_d}{R T_1}}. \quad (8)$$

$U_d$  ist in der Regel viel größer als  $R T_1$ . Im Nenner von (8) steht also neben  $p_2/p_1$  eine große negative Zahl. Die Kurve (8) für  $q_2/q_1$  hat also als Funktion des Druckverhältnisses  $\frac{p_2}{p_1}$  bei  $\frac{p_2}{p_1} = \frac{2 U_d}{R T_1} - 6$  eine vertikale Asymptote und fällt von da an monoton ab bis zum Grenzwert  $q_2/q_1 = 4$  im Grenzfall  $p_2 \rightarrow \infty$  (vgl. Abb. 1, Kurve c). Die tatsächliche Hugoniotkurve muß also von ihrem mit wachsendem Druck ansteigenden Verlauf beim Einsetzen der Dissoziation allmählich übergehen in diese fallende Kurve, welche im Grenzfall vollständiger Dissoziation erreicht wird. Das ist nur möglich, wenn die Kurve eine maximale Dichte durchläuft, wie es gestrichelt in Abb. 1 qualitativ angedeutet ist. Der Verlauf der Übergangskurve hängt außer von den speziellen Eigenschaften des betrachteten Gases auch noch von dem Anfangsdruck ab. Wenn man wie in Abb. 1 das Dichteverhältnis  $q_2/q_1$  gegen das Druckverhältnis  $p_2/p_1$  aufträgt, ist bei festgehaltener Ausgangstemperatur der Verlauf der Hugoniotkurve vor Einsetzen der Dissoziation und nach vollständiger Dissoziation vom Anfangsdruck unabhängig, nicht aber der Übergang im Gebiet teilweiser Dissoziation. Qualitativ läßt sich leicht übersehen, wie sich die Kurve mit abnehmendem Druck  $p_1$  verschiebt. Je geringer der Anfangsdruck  $p_1$  ist, um so niedriger ist die Temperatur  $T_1$ , bei der das Gas praktisch vollständig, also etwa zu 99% dissoziiert ist. Auf der Hugoniotkurve für vollständige Dissoziation im Endzustand (Kurve c in Abb. 1) entspricht aber eine kleinere Temperatur einem geringeren Druckverhältnis und einem höheren Dichteverhältnis. Je geringer also  $p_1$  ist, um so höher muß die Hugoniotkurve in die Grenzkurve c einmünden, um so größer ist somit auch der Maximalwert des Dichteverhältnisses. Die quantitativen Berechnungen in Teil II werden diese Vermutung bestätigen.

In Wirklichkeit gilt Gl. (8) auch bei vollständiger Dissoziation im Endzustand nicht exakt, weil in den Atomen zum Teil höhere Elektronenterme angeregt werden, so daß die innere Energie höher ist als in Gl. (7) angenommen wurde. Von erheblichem Einfluß ist die Anregung der Elektronen erst in dem Gebiet, wo schon teilweise Ionisation eintritt. Eine qualitative Abschätzung ihres Einflusses auf den Verlauf der Hugoniotkurve gelingt in gleicher Weise wie bei der Dissoziation durch Berechnung der Grenzkurve, welche nach vollständiger einmaliger Ionisation erreicht wird. Ist  $U_i$  die Arbeit zu einmaliger Ionisation pro Mol, so gilt für den Fall, daß das erste Elektron überall abionisiert ist, das nächste aber noch bei allen Ionen im Grundzustand des Ions ist,  $E_2 = \frac{3}{2} p_2 V_2 + \frac{1}{M} (U_d + 2 U_i)$ .

Damit ergibt sich für die Hugoniotkurve

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{4 p_2/p_1 + 1}{p_2/p_1 + 6 - 2 (U_d + 2 U_i) / R T_1}. \quad (9)$$

Der Verlauf dieser Kurve ist in Abb. 1, Kurve  $d_1$  dargestellt. Der Übergang von Kurve  $c$  nach  $d_1$  hängt wieder außer von den Eigenschaften des Moleküls noch vom Anfangsdruck  $p_1$  ab und ist in Abb. 1 gestrichelt qualitativ angedeutet. Die Dichte durchläuft, wenn  $p_1$  genügend klein ist, wieder ein Maximum, welches um so höher ist, je kleiner  $p_1$  ist.

Die oben festgestellte Tatsache, daß jedesmal vor Erreichung einer neuen Dissoziations- oder Ionisationsstufe bei der Hugoniotkurve ein Maximum der Dichte durchlaufen wird, kann man einfacher und allgemeiner unmittelbar aus der Hugoniotgleichung für intensive Stoßwellen ablesen. Bei großen  $T_2$  und  $p_2$  kann man angenähert  $p_1$  neben  $p_2$  vernachlässigen und ebenso  $E_1$  neben  $E_2$ . Dann nimmt Gl. (1) die Gestalt an

$$2 E_2 = p_2 V_2 (\varrho_2/\varrho_1 - 1). \quad (10)$$

Bezeichnet man den Anteil der inneren Energie, der nicht in Translationsenergie der Moleküle, Atome und Elektronen besteht, mit  $E_i$ , so gilt allgemein

$$E_2 = \frac{3}{2} p_2 V_2 + E_i. \quad (11)$$

Ist  $\bar{M}$  das mittlere Molekulargewicht, so folgt aus (10) und (11) unter Benutzung der Zustandsgleichung der idealen Gase

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = 4 + \frac{2 E_i}{p_2 v_2} = 4 + \frac{2 \bar{M} E_i}{R T_2}. \quad (12)$$

Mit wachsendem Druck  $p_2$  wächst auch  $T_2$ . Ist mit wachsendem  $T_2$  bzw.  $p_2$  eine neue Ionisationsstufe gerade erreicht worden, so ist  $E_i$  nahezu unabhängig von der Temperatur  $T_2$ , also fällt dann  $\varrho_2/\varrho_1$  mit wachsendem Druck  $p_2$ . Wenn aber infolge weiterer Steigerung von  $p_2$  und  $T_2$  das nächste Elektron abionisiert wird, steigt  $E_i$  wieder, weil die Ionisationsarbeit zu  $E_i$  hinzukommt. Die Gleichgewichtskonstante der Ionisation steigt exponentiell mit der Temperatur und daher nimmt  $E_i$  im allgemeinen rascher als proportional mit  $T_2$  zu. Daher muß beim Eintreten einer neuen Ionisationsstufe das Dichteverhältnis  $\varrho_2/\varrho_1$  wieder ansteigen. Nur wenn aufeinanderfolgende Ionisationsarbeiten nicht erheblich voneinander verschieden sind, und wenn sich wegen zu hohen Anfangsdruckes der Eintritt der Ionisation auf ein breites Druck- und Temperaturgebiet verteilt, können die verschiedenen Maxima der Dichte vor verschiedenen Ionisationsstufen zusammenfließen.

Dies wechselnde Zu- und Abnehmen des Dichteverhältnisses endet erst bei so hohen Temperaturen bzw. Drucken  $p_2$ , bei denen die Atome sämtliche Elektronen verloren haben. Solche Stoßwellen sind unter irdischen Verhältnissen sicher nicht zu verwirklichen. Nur der Vollständigkeit halber sei hier kurz erörtert, wie sich der Anschluß an das Gebiet mit merklichem Einfluß des Strahlungsdruckes vollzieht, welches kürzlich von Sachs diskutiert worden ist. Ist  $U_{\text{tot}}$  die Arbeit zur Zerlegung von einem Mol des betrachteten Gases in Elektronen und Atomkerne und  $Z$  die Zahl der Teilchen, die dabei aus einem Molekül entstehen, so beträgt die innere Energie pro Gramm der Materie unter Einschuß des Energieinhaltes der Strahlung

$$E_2 = \frac{3}{2} \frac{Z R T_2}{\bar{M}} + \frac{U_{\text{tot}}}{\bar{M}} + \frac{a T_2^4}{\varrho_2}. \quad (13)$$

Darin bedeutet  $\bar{M}$  das Molekulargewicht im Ausgangszustand.  $a$  ist eine universelle Konstante, welche mit der Konstanten  $\sigma$  des Stefan-Boltzmannschen

Strahlungsgesetzes verknüpft ist durch die Beziehung

$$a = \frac{4\sigma}{c} = 7,70 \cdot 10^{-15} \text{ erg/cm}^3 \text{ Grad}^4. \quad (14)$$

$a T_2^4$  ist der Energieinhalt der Strahlung pro Volumeneinheit. Der Zusammenhang zwischen Druck und Dichte lautet unter Berücksichtigung der Strahlungsdrucke

$$p_2 = \varrho_2 \frac{Z R T_2}{M} + \frac{1}{3} a T_2^4. \quad (15)$$

Setzt man diese Beziehungen in die Hugoniotgleichung (1) ein und vernachlässigt  $E_1$  gegen  $E_2$  und  $p_1$  gegen  $p_2$ , so erhält man eine quadratische Gleichung für  $\varrho_2/\varrho_1$  als Funktion von  $T_2$ , aus der sich ergibt

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \left[ 2 + B \frac{T_1}{T_2} - A \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^3 \right] + \sqrt{\left[ 2 + B \frac{T_1}{T_2} - A \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^3 \right]^2 + 14 A \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^3}. \quad (16)$$

Die dimensionslosen Konstanten  $A$  und  $B$  haben darin die Bedeutung

$$A = \frac{1}{6Z} \frac{a T_1^4}{p_1}; \quad B = \frac{1}{Z} \frac{U_{\text{tot}}}{R T_1}. \quad (17)$$

Die Größe  $A$  ist bis auf den Faktor  $1/6Z$  das Verhältnis des Strahlungsdruckes bei der Ausgangstemperatur  $T_1$  zum Anfangsdruck  $p_1$ , also eine sehr kleine Zahl.  $B$  ist bis auf einen Zahlenfaktor das Verhältnis der gesamten Ionisierungsarbeit  $U_{\text{tot}}$  zur mittleren thermischen Energie  $RT_1$  bei der Ausgangstemperatur, also eine große Zahl. Für Stickstoff erhält man mit  $T_1 = 293^\circ$   $A = 5,85 \cdot 10^{-13}$ ,  $B = 7334$ . Gl. (15) schreibt sich in dimensionsloser Form

$$\frac{p_2}{p_1} = Z \frac{T_2}{T_1} \left[ \frac{\varrho_2}{\varrho_1} + 2 A \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^3 \right]. \quad (18)$$

Gl. (16) und (18) bestimmen mit  $T_2/T_1$  als Parameter den Verlauf von  $\varrho_2/\varrho_1$  als Funktion von  $p_2/p_1$ , sofern im Endzustand vollständige Ionisation der Atome eingetreten ist. Der Verlauf ist für Stickstoff in Abb. 1, Kurve  $e$  dargestellt. Das Zustandekommen dieses Verlaufes ist qualitativ leicht zu übersehen. Bei verhältnismäßig geringen Temperaturen, solange in (16)  $A (T_2/T_1)^3$  gegen  $B (T_1/T_2)$  zu vernachlässigen ist, gilt angenähert

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = 4 + 2 B \frac{T_1}{T_2} \quad (19)$$

und daher mit Hilfe von (18) in entsprechender Näherung

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \frac{4 p_2/p_1}{p_2/p_1 - 2 B Z}. \quad (20)$$

Dann nimmt also  $\varrho_2/\varrho_1$  mit wachsendem Druck ab. Überwiegt dagegen das von dem Strahlungsdruck herrührende Glied  $A (T_2/T_1)^3$  gegenüber  $B \frac{T_1}{T_2}$ , so folgt nach Streichung des letzteren aus (16)

$$2 A \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^3 = \frac{\varrho_2}{\varrho_1} \frac{\varrho_2/\varrho_1 - 4}{1 - \varrho_2/\varrho_1} \quad (21)$$

und damit

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{3Z}{\sqrt{2A}} \left( \frac{\varrho_2/\varrho_1}{1 - \varrho_2/\varrho_1} \right)^{1/3} \left( \frac{\varrho_2}{\varrho_1} - 4 \right)^{1/3}. \quad (22)$$

Das stimmt, bis auf die Bezeichnung, mit der Formel von Sachs überein, wenn man, entsprechend völliger Ionisation, für das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei ihm  $c_p/c_v = 5/3$  einsetzt. Diese Kurve liefert einen Anstieg der Dichte mit dem Druck, welcher asymptotisch für  $p_2/p_1 \rightarrow \infty$  zu  $\varrho_2/\varrho_1 = 7$  führt. In dem Gebiet, wo  $B \frac{T_1}{T_2}$  und  $A \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^3$  von der gleichen Größenordnung sind, muß also  $\varrho_2/\varrho_1$  ein Minimum durchlaufen, dessen genaue Lage leicht aus (16) folgt. Das hat Sachs bei der numerischen Diskussion seiner Formeln für Wasserstoff übersehen, weil er das von der Dissoziations- und Ionisationsarbeit herrührende Glied  $B(T_1 T_2)$  als klein gegenüber dem Energieanteil der Translationsenergie streicht. Das ist im Gültigkeitsbereich seiner Formeln zwar richtig. Aber für den Verlauf der Hugoniotkurve kommt es darauf an, ob dies Glied auch klein gegen den Beitrag der Strahlungsenergie ist, und das ist bei verhältnismäßig kleinen Temperaturen und Drucken nicht der Fall. Daher ist der Gültigkeitsbereich der Betrachtungen von Sachs wesentlich kleiner, als er angibt, während Gl. (16) und (18) bei vollständiger Ionisation im Endzustand stets exakt gelten.

## II. Quantitative Berechnung für Stickstoff

Am Beispiel des Stickstoffes sollen die qualitativen Betrachtungen des ersten Teiles durch quantitative Berechnungen ergänzt werden. Da Stickstoff der Hauptbestandteil der Luft ist, ist eine numerische Kenntnis der Zusammenhänge für dieses Gas besonders wichtig. Außerdem sind beim Stickstoff, im Gegensatz zum Sauerstoff, die angeregten Elektronenterme des Moleküls recht genau bekannt, so daß eine Berechnung der kalorischen Daten und der Dissoziationskonstanten aus den spektroskopisch ermittelten Moleküldaten auch für höhere Temperaturen, bei denen die angeregten Terme immer wichtiger werden, noch hinreichend genaue Ergebnisse zu liefern vermag. Solange die Dissoziation nicht merklich ist, ist die Berechnung der Hugoniotkurve verhältnismäßig einfach, sobald die innere Energie  $U_M(T)$  pro Mol als Funktion der Temperatur bekannt ist. Dann folgt nämlich aus (1), wenn man  $E_2 = \frac{U_M(T_2)}{M}$  und  $E_1 = \frac{5}{2} \frac{R T_1}{M}$  einsetzt,

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \left( \frac{U_M(T_2)}{R T_2} + \frac{1}{2} - 3 \frac{T_1}{T_2} \right) + \sqrt{\left( \frac{U_M(T_2)}{R T_2} + \frac{1}{2} - 3 \frac{T_1}{T_2} \right)^2 + \frac{T_1}{T_2}} \quad (23)$$

und aus der idealen Gasgleichung

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\varrho_2}{\varrho_1} \cdot \frac{T_2}{T_1} \quad (24)$$

Diese Gleichungen liefern mit  $T_2$  als Parameter den Verlauf von  $\varrho_2/\varrho_1$  als Funktion von  $p_2/p_1$ . Das Ergebnis der Berechnungen für 5 verschiedene Annahmen über  $U_M(T)$  ist in Abb. 2 dargestellt (Kurve a bis e). Kurve a und c sind die durch Formel (4) und (6) gegebenen Kurven, welche einem starren Molekül bzw. einem harmonisch schwingenden und starr rotierenden Molekül mit voller Schwingungsanregung im Endzustand entsprechen. Bei Kurve b ist noch immer harmonische Schwingung angenommen worden, aber die mit der Temperatur zunehmende Anregung ist berücksichtigt worden. E ist also gesetzt worden:

$$U_M(T_2) = \frac{5}{2} R T_2 + \frac{h c \omega_e}{\exp(h c \omega_e / k T) - 1} \quad (25)$$

Für  $\omega_e$  wurde die Grundfrequenz des  $N_2$ -Moleküls,  $\omega_e = 2359,6 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt. Man sieht in Abb. 2 recht gut, wie Kurve *b* allmählich im Gebiet zwischen  $p_2/p_1 = 10$  und  $p_2/p_1 = 1000$  von Kurve *a* nach Kurve *c* übergeht. Bis etwa  $4000^\circ$  abs. folgt die wirkliche Hugoniotkurve bei Abwesenheit der Dissoziation praktisch dem Verlauf der Kurve *b*. Dann weicht sie wegen der Anharmonizität

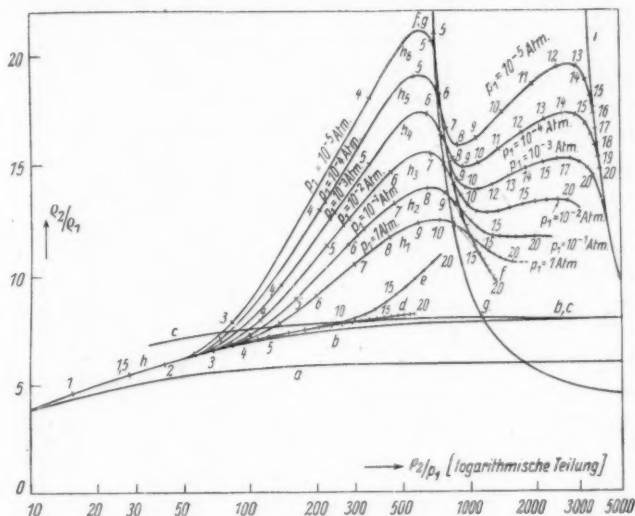


Abb. 2. Die Hugoniotkurve für Stoßwellen in Stickstoff.

a) Für starr angenommenes Molekül. b) Für ein als starrer Rotator und harmonischer Oszillator angenommenes Molekül. Schwingungsfrequenz:  $\omega_e = 2359,6 \text{ cm}^{-1}$ . c) Für volle Anregung der harmonischen Schwingung im Endzustand. d) Unter Berücksichtigung der Anharmonizität der Schwingung des Stickstoffmoleküls ohne Dissoziation und Elektronenanregung. e) Mit Berücksichtigung der Elektronenanregung im Molekül, ohne Dissoziation. f) Für vollständige Dissoziation im Endzustand ohne Ionisation, unter Berücksichtigung der Elektronenanregung im Atom. g) Für vollständige Dissoziation im Endzustand ohne Ionisation und Elektronenanregung. h<sub>1</sub> bis h<sub>8</sub>). Hugoniotkurven unter Berücksichtigung des Dissoziations- und Ionisationsgleichgewichtes, für verschiedene Werte des Anfangsdruckes  $p_1$ . i) Für vollständige einmalige Ionisation im Endzustand, ohne Elektronenanregung im Ion. Die Ziffern an den Kurven bedeuten die zugehörigen Temperaturen in Einheiten von  $1000^\circ \text{ Kelv}$ .

der Schwingung und der Anregung höherer Elektronenterme zu höheren Dichten hin ab. Für die Kurve *d* und *e*, welche diese Effekte berücksichtigen, wurden bis  $5000^\circ$  für  $U_M(T)$  die Werte von Johnston und Davis<sup>7)</sup> eingesetzt, oberhalb die vom Verfasser<sup>8)</sup> berechneten Werte. Die Zahlen an den gezeichneten Kurven bedeuten die Temperaturen  $T_2$  in Einheiten  $1000^\circ$  abs. Alle streng berechneten Kurven brechen bei Erreichung der Temperatur von  $20000^\circ$  abs. ab. Man erkennt in Abb. 2, daß die Anharmonizität (Kurve *d*) etwa von  $4000^\circ$  an einen merklichen

<sup>7)</sup> H. L. Johnston u. C. O. Davis, J. Amer. chem. Soc. **56**, 271 (1934).

<sup>8)</sup> W. Döring, Z. Elektrochem. im Druck.

Einfluß hat. Die Elektronenanregung macht sich von etwa  $8000^\circ$  an ein wenig und von  $12000^\circ$  an sehr stark bemerkbar. Da in Wirklichkeit bei mäßigen Drucken die Dissoziation schon bei  $3000^\circ$  bis  $4000^\circ$  einsetzt, haben die Kurven  $d$  und  $e$  in diesem Zusammenhang keine große physikalische Bedeutung.

Die genaue Berechnung der Hugoniotkurve für vollständige Dissoziation ist ebenso einfach. Es sei  $U_A(T)$  die innere Energie pro Mol des atomaren Stickstoffes.  $U_d$  ist etwas größer als die Summe von  $\frac{3}{2}RT$  und der halben Dissoziationsarbeit. Ist  $M$  das Molekulargewicht des undissoziierten Gases, so gilt  $p_1 = \frac{\varrho_1 RT_1}{M}$

und  $p_2 = \frac{2\varrho_2 RT_2}{M}$ . Damit ergibt sich aus (1)

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \left( \frac{U_A(T_2)}{RT_2} + \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{T_1}{T_2} \right) + \sqrt{\left( \frac{U_A(T_2)}{RT_2} + \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{T_1}{T_2} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{T_1}{T_2}} \quad (26)$$

und

$$\frac{p_2}{p_1} = 2 \frac{\varrho_2}{\varrho_1} \frac{T_2}{T_1}. \quad (27)$$

Wenn man in diesen Formeln  $U_A = \frac{3}{2}RT_2 + \frac{1}{2}U_d$  setzt, ergibt sich bei Elimination von  $T_2$  wieder Gl. (8). Die entsprechende Kurve ist in Abb. 2 mit  $g$  bezeichnet. In Wirklichkeit ist  $U_A$  wegen der Anregung höherer Elektronenterme im Atom etwas größer. Durch Berechnung der Zustandssumme des Atoms unter Berücksichtigung der 26 tiefsten Elektronenterme wurde  $U_A(T)$  bis  $20000^\circ$  berechnet. Die damit erhaltene Hugoniotkurve ist in Abb. 2 als Kurve  $f$  dargestellt. Man sieht, daß sich die Anregung schon von  $6000^\circ$  an bemerkbar macht.

Die tatsächliche Hugoniotkurve muß in dem Maße, wie im Endzustand die Dissoziation zunimmt, im Bogen von Kurve  $e$  zu Kurve  $f$  hinüberführen und sie bei Eintritt partieller Ionisation überschreiten. Die für diesen Fall geltenden Kurven sind etwas mühsamer zu berechnen. Es sei  $p_0$  der Normaldruck von 1 Atm. und  $\varrho_0$  die Dichte des Stickstoffes bei diesem Druck und der Ausgangstemperatur  $T_1$ .

Es ist also  $p_0 = \frac{\varrho_0 RT_1}{M}$ . Alle auf diesen Normalzustand bezogenen Größen sind im folgenden mit einem Stern bezeichnet, also  $\varrho_2^* = \varrho_2/\varrho_0$ ,  $\varrho_1/\varrho_0 = \varrho_1^*$ ,  $p_2/p_0 = p_2^*$  usw.  $p_2^*$  ist offenbar der Druck hinter der Stoßwelle in Atmosphären. Es gilt  $p_1^* = \varrho_1^*$ .  $n_M$ ,  $n_A$  und  $n_J$  seien die Partialdichten der Moleküle, Atome und einfach ionisierten Atome, in Mol pro Volumeneinheit.  $n_M^* = \frac{n_M M}{\varrho_0}$ ,  $n_A^* = \frac{n_A M}{\varrho_0}$

und  $n_J^* = \frac{n_J M}{\varrho_0}$  sind die entsprechenden Größen, auf den Normalzustand bezogen.

Solange nur einfache Ionisation in Betracht gezogen wird, ist die molare Konzentration der Elektronen gleich derjenigen der Ionen. Das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation und Ionisation läßt sich dann mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  für die Dissoziation und der entsprechenden Konstanten  $K_J$  für die Ionisation in der Form schreiben

$$\frac{n_A^{*2}}{n_M^*} = \frac{K_p(T_2)}{p_0} \cdot \frac{T_1}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{n_J^{*2}}{n_A^*} = \frac{K_J(T_2)}{p_0} \cdot \frac{T_1}{T_2}. \quad (28)$$

Die ideale Gasgleichung lautet

$$p_2^* = \frac{T_2}{T_1} (n_M^* + n_A^* + 2n_J^*). \quad (29)$$

Ferner gilt

$$\varrho_2^* = n_M^* + \frac{1}{2} (n_A^* + n_J^*). \quad (30)$$

Die inneren Energien pro Masseneinheit schreiben sich mit den obigen Bezeichnungen:

$$E_2(T_2) = \frac{1}{\varrho_2^* M} \left[ n_M^* U_M(T_2) + n_A^* U_A(T_2) + n_J^* \left( U_J + \frac{3}{2} R T_2 \right) \right] \quad (31)$$

und  $E_1 = \frac{5}{2} \frac{R T_1}{M}$ .

Setzt man das in (1) ein, so erhält man

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \frac{\varrho_2^*}{\varrho_1^*} = \left[ \frac{n_M^* U_M + n_A^* U_A + n_J^* (U_J + \frac{3}{2} R T_2)}{R T_2 (n_M^* + n_A^* + 2 n_J^*)} + \frac{1}{2} - 3 \frac{\varrho_2^*}{p_2^*} \right] + \sqrt{\left[ \frac{n_M^* U_M + n_A^* U_A + n_J^* (U_J + \frac{3}{2} R T_2)}{R T_2 (n_M^* + n_A^* + 2 n_J^*)} + \frac{1}{2} - 3 \frac{\varrho_2^*}{p_2^*} \right]^2 + \frac{\varrho_2^*}{p_2^*}}. \quad (32)$$

Der Rechnungsgang verläuft nun am einfachsten so: Zu einer bestimmten Temperatur  $T_2$  im Endzustand, bei der  $K_p$ ,  $K_J$ ,  $U_M$ ,  $U_A$  und  $U_J$  bekannt sind, wählt man einen Wert für die atomare Konzentration  $n_A^*$ , berechnet dazu aus (28) die zugehörigen Konzentrationen der Moleküle und Ionen und aus (29) und (30)  $p_2^*$  und  $\varrho_2^*$ . Aus (32) ergibt sich dann das Dichteverhältnis, und, da  $\varrho_2^*$  schon bestimmt worden war, der zu dem gewählten  $n_A^*$  passende Anfangsdruck  $\varrho_1^* = p_1^*$ . Da das Dichteverhältnis  $\varrho_2/\varrho_1$  nur langsam mit  $n_A^*$  variiert, ist es nicht schwer, durch Interpolation zwischen den Ergebnissen für einige gewählte  $n_A^*$  dasjenige für einen vorgegebenen Anfangsdruck  $p_1^*$  zu ermitteln. Auf diese Weise wurden für Temperaturen bis 20000° für 6 verschiedene Anfangsdrücke, die sich je um eine Zehnerpotenz unterscheiden, die zugehörigen Druck- und Dichteverhältnisse ermittelt und in Abb. 2 eingetragen. Man erkennt an dem Kurvenverlauf, daß in der Tat das maximale Dichteverhältnis um so größer ist, je geringer der Anfangsdruck ist. Bei kleinem Anfangsdruck läuft die Hugoniotkurve tatsächlich in die Grenzkurve  $f$  für vollständige Dissoziation ohne Ionisation hinein und verläßt sie erst bei höheren Temperaturen. Bei hohem Anfangsdruck beginnt die Ionisation schon, bevor die Dissoziation praktisch vollständig eingetreten ist. Die Hugoniotkurve überschneidet daher die Grenzkurve  $f$ , ohne sich ihr anzuschmiegen.

Um die Ursache dieses Verhaltens deutlich hervortreten zu lassen, sind in Abb. 2 auch noch die Hugoniotkurven eingetragen, welche man bei Vernachlässigung der Ionisation aber exakter Berücksichtigung der Dissoziation erhalten würde. Bei den größten Anfangsdrücken  $p_1$  haben diese Kurven einen Verlauf, der den Winkel zwischen den wirklichen Hugoniotkurven  $h_1$ ,  $h_2$  usw. und der Kurve  $f$  abrundet. Bei kleinem Anfangsdruck ist diese Abrundung nicht zu erkennen, weil die Hugoniotkurve bei Vernachlässigung der Ionisation links von Kurve  $f$  praktisch genau mit der wirklichen Hugoniotkurve übereinstimmt, bei höheren Temperaturen aber der Kurve  $f$  folgt.

Wenn Druck und Dichte hinter der Stoßwelle bestimmt worden sind, folgt die Geschwindigkeit der Stoßwelle aus Gl. (2). In Abb. 3 ist das Ergebnis der Berechnungen für Stickstoff aufgetragen, und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur

$T_2$  hinter der Stoßwelle. Die streng berechneten Kurven brechen alle bei 20000° ab. Die Kurven für ein starres Molekül, für harmonische Oszillation und für vollständige Dissoziation im Endzustand ohne Elektronenanregung im Atom sind dagegen bis  $10^5$  Grad fortgesetzt. Wir werden diese Kurven bei der weiteren Diskussion benötigen.

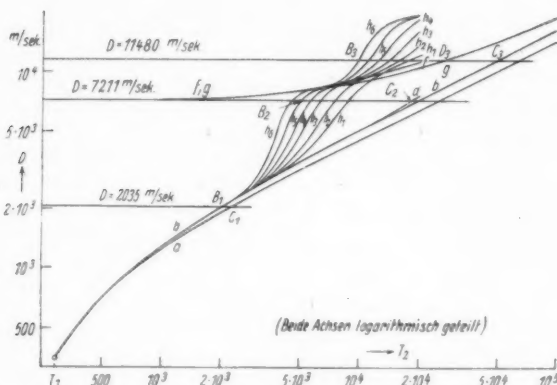


Abb. 3. Die Fortschrittschwindigkeit  $D$  einer Stoßwelle in Stickstoff in Abhängigkeit von der Temperatur  $T_2$  hinter ihr. Die Buchstaben  $a, b, c, d, f, g, h_1$  bis  $h_6$  sind in der Unterschrift zu Abb. 2 erläutert

### III. Die Struktur einer intensiven Stoßwelle

Die Hugoniot-Gleichungen enthalten keinerlei Aussage über den Vorgang, wie sich die Zustandsänderung innerhalb der Stoßwelle vollzieht. Denn bei ihrer Ableitung wird nur von den Erhaltungssätzen Gebrauch gemacht, welche die Zustandsgrößen vor und hinter der Stoßwelle in einer stationären Strömung verknüpfen. Becker zeigte, daß die gasdynamischen Gleichungen nach Einführung der inneren Reibung und Wärmeleitung eine Lösung besitzen, welche einer ebenen stationären Stoßwelle entspricht. Die Breite der Zone, in der die Zustandsänderung stattfindet, hängt danach von der Größe der inneren Reibung und Wärmeleitung ab und ergibt sich bei intensiven Stoßwellen als so klein, daß die im Ansatz benutzte Betrachtungsweise des Gases als Kontinuum nicht mehr zulässig erscheint. Aus neueren theoretischen Untersuchungen von Kohler<sup>9)</sup>, welche von den Ansätzen der kinetischen Gastheorie ausgehen, folgt, daß bei einatomigen Gasen die Breite der Zone des Druckanstieges stets etwa ein bis zwei freie Weglängen beträgt. Bei mehratomigen Gasen und intensiven Stoßwellen kann das aber nicht gelten. Denn in einer stationären Strömung, welche einen Verdichtungsstoß enthält, liegt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung wie die Molekulargeschwindigkeit. Die Gasatome erleiden also beim Durchlaufen einer Zone von der Breite einer freien Weglänge nur sehr wenige Zusammenstöße. Zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Translations- und Rotationsenergie einerseits, Schwingungsenergie und Anregungsenergie der Elektronen

<sup>9)</sup> Bisher nicht veröffentlicht.

andererseits sind aber bei nicht zu hohen Temperaturen viele Molekülzusammenstöße nötig, wie man aus den Versuchen über die Schalldispersion weiß. Erst recht gilt das für die Einstellung des Dissoziations- und Ionisationsgleichgewichtes bei Temperaturen, bei denen die mittlere thermische Energie  $kT$  klein gegen die Dissoziations- und Ionisationsarbeit ist. Betrachten wir zum Beispiel eine Stoßwelle in Stickstoff, welche hinter sich eine Temperatur  $T_2 = 2000^\circ$  erzeugt. Im Ausgangszustand  $T_1 = 293^\circ$  abs. ist praktisch keine Schwingungsenergie angelegt; im Endzustand dagegen beträgt sie schon im Mittel 20% des Endwertes  $kT$ , welcher bei voller Schwingungsanregung vorhanden wäre. Dabei ist aber bei  $2000^\circ$  das Schwingungsquant  $h\nu$  noch 3,4mal größer als die mittlere thermische Energie  $\frac{1}{2}kT$  pro Freiheitsgrad. Nur bei wenigen Molekülzusammenstößen wird also ein neues Schwingungsquant aus der Translationsenergie erzeugt werden können. In einer Stoßwelle wird sich deshalb das Gas in der ersten schmalen Zone des Druckanstieges mit einer Breite von größenordnungsmäßig einer freien Weglänge angenähert so verhalten, als ob das Molekül starr wäre und keine Schwingungsenergie aufnehmen könnte. In dieser Zone stellt sich aber nach den Rechnungen von Becker und Kohler die Translationsenergie bereits angenähert auf den neuen Gleichgewichtszustand ein, und wegen des raschen Energieaustausches zwischen Translations- und Rotationsenergie wird nahezu auch die Rotationsenergie einen Gleichgewichtszustand erreichen. Erst hinter dieser ersten steilen Druckanstiegszone wird sich die Schwingungsenergie mit den anderen Energieanteilen ins Gleichgewicht setzen. Während nach Becker in der ersten schmalen Zone stets die Transportphänomene, Reibung und Wärmeleitung von wesentlichem Einfluß sind, kann man in der dahinter folgenden sehr viel breiteren Zone, in der sich das Gleichgewicht mit der Schwingungsenergie einstellt, diese Erscheinungen wahrscheinlich näherungsweise vernachlässigen. Dann aber liefern die Erhaltungssätze sofort eine Aussage darüber, wie sich die Zustandsgrößen in diesem Gebiet ändern. Ist  $u$  die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb dieser Zone in einer stationären Stoßwelle an einer beliebigen Stelle, an welcher die Dichte den Wert  $\rho$  hat, so muß wegen des Satzes von der Erhaltung der Masse gelten

$$\rho u = \rho_1 D. \quad (33)$$

Denn in einer stationären Strömung ist die Geschwindigkeit, mit der das Gas mit der Anfangsdichte  $\rho_1$  auf den Verdichtungsstoß zuströmt, gleich der Geschwindigkeit  $D$ , mit der die Stoßwelle in einem ruhenden Gase fortschreitet. Ebenso folgt aus dem Satz von der Erhaltung des Impulses bei Vernachlässigung der Reibung

$$p + \rho u^2 = p_1 + \rho_1 D^2. \quad (34)$$

Elimination von  $u$  aus (33) und (34) ergibt, wenn man statt  $\rho$  das spezifische Volumen  $V = 1/\rho$  einführt, unter Benutzung von Gl. (2)

$$\frac{p - p_1}{V_1 - V} = \frac{D^2}{V_1^2} = \frac{p_2 - p_1}{V_1 - V_2}. \quad (35)$$

In der Zone, in der sich die Schwingungsenergie mit der Translations- und Rotationsenergie ins Gleichgewicht setzt, ändert sich also der Druck und das spezifische Volumen so, daß die Zustandspunkte in einer  $p$ - $V$ -Ebene auf einer geraden Linie liegen, welche durch die Zustandspunkte vor und hinter der Stoßwelle hindurchgeht.

Zeichnet man also in einer  $p$ - $V$ -Ebene wie in Abb. 4a die Hugoniotkurve einmal unter der Annahme, daß das Molekül starr ist (Kurve  $a$ ) und zweitens unter Berücksichtigung der Molekülschwingungen (Kurve  $b$ ), so kann man gewisse Aussagen unmittelbar an dem Verlauf der Geraden zwischen den Zustandspunkten für Anfangs- und Endzustand ablesen. Die in Abb. 4a gezeichnete Gerade entspricht einer Stoßwelle in Stickstoff mit der Geschwindigkeit  $D = 2035$  m/sek, welche bei einer Anfangstemperatur von  $20^\circ$  C hinter sich gerade die Temperatur  $T_2 = 2000^\circ$  abs. erzeugt. Nach den Rechnungen von Teil II beträgt bei ihr das Druckverhältnis  $p_2/p_1 = 40,58$  und das Dichteverhältnis  $\rho_2/\rho_1 = 5,949$ . Diese Daten entsprechen den Koordinaten des Punktes  $B_1$  in Abb. 4a. Im Gebiet des ersten Druckanstieges der Stoßwelle, in dem sich das Gas nach den obigen Überlegungen so verhält, als ob die Moleküle keine Schwingungsenergie aufnehmen könnten, wird der Zustandspunkt vom Ausgangspunkt  $A$  nur bis zum Punkt  $C_1$  geführt, welcher auf der ohne Schwingungsanregung berechneten Hugoniotkurve und auf der Geraden  $AB_1$  liegt. In dem Maß, wie sich später in der Stoßwelle die Schwingungsenergie mit den anderen Energieanteilen ins Gleichgewicht setzt, wandert der Zustandspunkt von  $C_1$  nach  $B_1$ . In diesem Gebiet steigen also Druck und Dichte. Als Koordinaten von  $C_1$  erhält man  $(p_2/p_1)_{C_1} = 39,47$ ,  $(\rho_2/\rho_1)_{C_1} = 5,238$ ;  $(T_2)_{C_1} = 2210^\circ$  abs. Wie zu erwarten, fällt also die Temperatur, weil ein Teil der Energie aus der Form der Translations- und Rotationsenergie in die Form innermolekularer Schwingungsenergie übergeht. Die Temperatur, die durch Verwendung der idealen Gasgleichung aus  $p$  und  $V$  berechnet wurde, bedeutet hierbei diejenige Temperatur, die der Translations- und Rotationsenergie entspricht. Wenn man formal auch eine der mittleren Schwingungsenergie entsprechende Temperatur einführen würde, müßte man sagen, daß diese im Gebiet des ersten steilen Druckanstieges der Stoßwelle konstant bleibt und erst danach allmählich auf  $T_2 = 2000^\circ$  ansteigt. Die Frage, wie breit diese Zone ist, in welcher sich die Schwingungsenergie mit den anderen Energieanteilen ins Gleichgewicht setzt, ist sehr viel schwieriger zu beantworten und soll hier nicht behandelt werden. Das ist ein Problem der Reaktionskinetik, zu deren Lösung man Kenntnisse über die Wirkungsquerschnitte für Schwingungsanregung haben müßte. Nur soviel ist allgemein klar, daß dieser Ausgleich um so rascher in einer um so schmalen Zone erfolgen wird, je schneller die Stoßwelle ist und je höher daher die Temperatur  $T_2$  wird. Wenn  $T_2$  die Temperatur von  $5000^\circ$  bei Stickstoff überschreitet, ist das Schwingungsquant nicht mehr groß gegen  $\frac{1}{2} kT$ . Dann wird wahrscheinlich die Schwingungsenergie sehr rasch ihren Gleichgewichtswert annehmen. Da zugleich mit wachsender Temperatur die nach der oben geschilderten Näherungsmethode berechneten Zustandsänderungen in der Ausgleichzone immer größer werden, ist es dann nicht mehr statthaft, die Transporterscheinungen in diesem Gebiet zu vernachlässigen, so daß die obigen Überlegungen nur noch eine rohe Annäherung liefern.

Bei sehr intensiven Stoßwellen gelten aber qualitativ die gleichen Betrachtungen für die Dissoziation. Bei  $5000^\circ$  ist die Dissoziationsarbeit noch etwa 15mal so groß als  $kT$ . Trotzdem ist bei dieser Temperatur bei genügend kleinem Anfangsdruck der Dissoziationsgrad im Endzustand sehr hoch. Zum Beispiel wird in Stickstoff mit einem Anfangsdruck von  $p_1 = 10^{-4}$  Atm. durch eine Stoßwelle mit der Geschwindigkeit von  $D = 7211$  m/sek im Endzustand gerade eine Temperatur von  $5000^\circ$  abs. und ein Druck  $p_2 = 5,67 \cdot 10^{-2}$  Atm. hervorgerufen. In diesem Zustand ist das Gas zu 97,6% dissoziiert. Diese Dissoziation kann aber

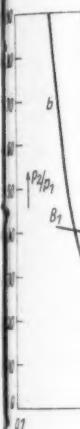


Abb. 4a. Hugoniotkurve für Stickstoff, die die Gleichgewichte zwischen Schwingungsenergie und Translations- und Rotationsenergie zeigt.

Hugoniotkurve für Stickstoff, die die Gleichgewichte zwischen Schwingungsenergie und Translations- und Rotationsenergie zeigt.

erst durch viele Zusammenstöße der Moleküle in einer verhältnismäßig breiten Zone erzeugt werden, nachdem in einer ersten schmalen Zone durch die Stoßwelle eine starke Druck- und Temperatursteigerung eingetreten ist. Die Schwingungsenergie wird sich in diesem Falle sehr rasch mit der Translations- und Rotationsenergie ins Gleichgewicht setzen. Wenn man annimmt, daß dieser Ausgleich beendet ist, bevor noch eine merkliche Dissoziation und Anregung von Elektronen termen stattgefunden hat, so kann man leicht die dann erreichten Druck- und Dichtewerte berechnen. Denn der zugehörige Zustandspunkt muß einerseits auf der nach (35) durch die Fortschrittggeschwindigkeit  $D$  gegebenen Geraden in der  $p$ - $V$ -Ebene durch den Anfangspunkt liegen und andererseits auf derjenigen

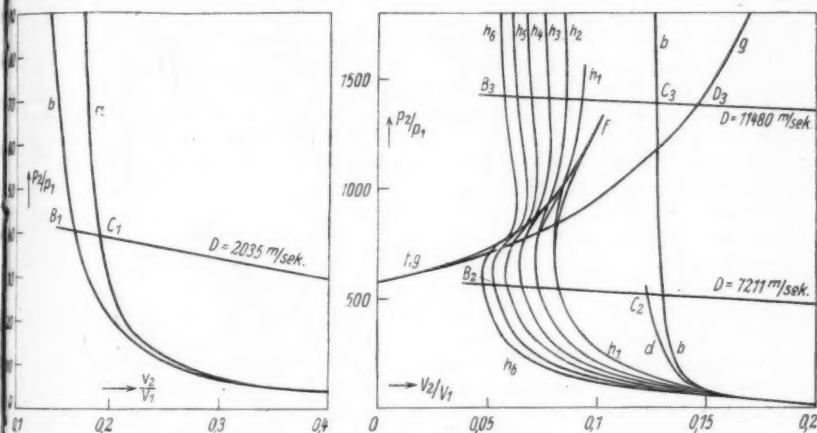


Abb. 4. Zwei Teilausschnitte aus der  $p$ - $V$ -Ebene mit einigen Hugoniotkurven für Stickstoff, in verschiedenem Maßstab. Die kleinen Buchstaben an den Kurven haben die gleiche Bedeutung wie bei Abb. 2. Die Geraden verbinden Punkte gleicher Fortschrittggeschwindigkeit, deren Größe an den Geraden angegeben ist. Alle Geraden gehen durch den Ausgangspunkt  $A$  mit den Koordinaten  $p_2/p_1 = 1$  und  $V_2/V_1 = 1$ , welcher außerhalb des dargestellten Ausschnittes liegt

Hugoniotkurve, die man unter Vernachlässigung der Dissoziation und Elektronen-anregung berechnet. Beide Kurven sind in Abb. 4b zusammen mit den Hugoniotkurven für den Gleichgewichtszustand dargestellt. Die Koordinaten des Schnittpunktes  $C_2$  betragen  $(p_2/p_1)_{C_2} = 525$ ,  $(\rho_2/\rho_1)_{C_2} = 8,16$ . Das entspricht einer Temperatur  $(T_2)_{C_2} = 18860^\circ$ . Während der Dissoziation steigt also in diesem Fall der Druck um etwa 10%, die Dichte etwa auf das Doppelte. Die Temperatur sinkt dementsprechend auf weniger als ein Drittel, weil die Energie, die anfänglich in Form von Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie vorhanden war, in Form von Dissoziationsarbeit verbraucht wird. Man könnte noch ebenso leicht berechnen, wie sich Temperatur, Druck und Dichte in der Zone, wo sich die Dissoziation vollzieht, mit wachsendem Dissoziationsgrad ändern, indem man verschiedene Hugoniotkurven mit vorgegebenem Dissoziationsgrad berechnet und ihre Schnittpunkte mit der Geraden  $AC_2B_2$  ermittelt. Die Berechnung der räumlichen Verteilung ist dagegen ein kompliziertes Problem der Reaktionskinetik.

Noch ausgeprägter werden diese Erscheinungen, wenn im Endzustand eine teilweise Ionisation oder merkliche Anregung von höheren Elektronentermen im Atom vorhanden ist. Denn wegen des Massenunterschiedes zwischen Atomen und Elektronen ist der Wirkungsquerschnitt für Elektroanregung durch Stöße von energiearmen Atomen und Molekülen sehr klein. In einer sehr intensiven Stoßwelle, welche zu teilweiser Ionisation führt, wird man daher drei Zonen unterscheiden können. In der ersten schmalsten Zone findet eine starke Zunahme von Druck, Dichte und Temperatur statt, jedoch ist diese so schmal, daß in ihr noch fast keine Dissoziation und erst recht keine Ionisation stattfindet. In ihr sind die Abweichungen von einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung erheblich. Die Transporterscheinungen, die angenähert durch Reibung, Wärmeleitung und Diffusion angeregter Moleküle beschrieben werden können, bestimmen die räumliche Verteilung von Druck und Dichte. Am Ende dieser Zone hat sich ein neues Gleichgewicht zwischen Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie eingestellt. Daran schließt sich eine erhebliche breitere Zone an, in der sich das Dissoziationsgleichgewicht einstellt. Bei nicht zu intensiven Stoßwellen wird man annehmen können, daß in ihr die Transportphänomene keinen entscheidenden Einfluß haben. Andererseits wird diese Zone noch so schmal sein und von dem Gas so rasch durchlaufen werden, daß in ihr noch keine wesentliche Elektronenanregung und Ionisation stattfindet. Diese erreicht erst in der dritten, breitesten Zone nach nahezu vollständig abgelaufener Dissoziation ihr Gleichgewicht. Natürlich sind die Grenzen zwischen diesen Zonen nicht ganz charf. Jedoch wird man die in der zweiten und dritten Zone stattfindenden Zustandsänderungen angenähert richtig erfassen, wenn man annimmt, daß Dissoziation und Ionisation völlig getrennt nacheinander ablaufen. Die Druck- und Dichteänderungen sind dann unmittelbar aus der  $p$ - $V$ -Ebene abzulesen, durch Einzeichnen der Geraden durch Anfangs- und Endpunkt. Ein Zahlenbeispiel soll auch hier die Verhältnisse erläutern. Eine Stoßwelle in Stickstoff mit dem Anfangsdruck  $p_1 = 10^{-5}$  Atm und einer Geschwindigkeit von 11,48 km/sek erzeugt im Endzustand gerade eine Temperatur von  $10000^\circ$  abs. und einen Druck von  $p_2 = 1,43 \cdot 10^{-2}$  Atm. In diesem Zustand ist die Dissoziation praktisch vollständig. Etwa 20% der Atome sind ionisiert. Die zugehörige nach Gl. (35) berechnete Gerade konstanter Fortschreitungs geschwindigkeit ist in Abb. 4b eingetragen (Gerade  $B_3C_3D_3$ ). Wenn es statthaft wäre, in der ersten Zone die nicht dissoziierten Moleküle noch als starre Rotatoren und harmonische Oszillatoren zu betrachten, würde am Ende dieser Zone, falls die Dissoziation dann noch unmerklich klein ist, der Zustand durch Punkt  $C_3$ , den Schnittpunkt der Geraden mit der Hugoniotkurve  $b$  für harmonische Oszillatoren gegeben sein. Ihm entspricht ein Druck von  $(p_3)_{C_3} = 1,32 \cdot 10^{-2}$  Atm und eine Temperatur von  $4900^\circ$ . Dieser Wert gibt natürlich nur die Größenordnung. Denn einerseits ist die Annahme harmonischer Schwingungen des Moleküls bei so hohen Temperaturen nicht mehr zulässig. Außerdem ist dann die Dissoziationsarbeit schon kleiner als die Summe aus der mittleren Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie, so daß die Dissoziation wahrscheinlich schon merklich wird, bevor das Gas die erste Zone durchlaufen hat und Gleichgewicht zwischen den ersten drei Energieanteilen eingetreten ist. Ferner muß man beachten, daß ja in einer stationären Strömung mit einem solchen Verdichtungsstoß das Gas mit der hohen Geschwindigkeit von 11,5 km/sek angeströmt kommt und diese gerichtete Bewegung in der ersten Zone zu fast  $\frac{7}{8}$  verliert. Diese kinetische Energie der Strömung kann sich zum Teil durch direkten Molekülstoß in Dissoziationsarbeit

umwandeln, ohne erst in Energie der ungerichteten thermischen Bewegung überzugehen. Daher wird in Wirklichkeit dieses hohe Temperaturmaximum nicht erreicht werden.

Wenn dann in der zweiten Zone die Dissoziation vollständig wird, wandert der zugehörige Zustandspunkt in der  $p$ - $V$ -Ebene auf der Geraden  $B_2D_3$  von  $C_3$  aus in Richtung auf die Hugoniotkurve, welche vollständiger Dissoziation im Endzustand entspricht ohne Elektronenanregung und Ionisation, da diese Vorgänge langsamer ablaufen und im wesentlichen erst in der dritten Zone eintreten. Man erkennt an Abb. 4b, daß in diesem Fall mit der Dissoziation eine Abnahme von Druck und Dichte verbunden ist. Wenn die Dissoziation schon vor Eintritt der Ionisation und Anregung vollständig geworden wäre, würde der Punkt  $D_3$  in der  $p$ - $V$ -Ebene erreicht werden mit den Daten  $p_{D_3} = 1,30 \cdot 10^{-2}$  Atm;  $(\rho_2/\rho_1)_{D_3} = 7,15$   $(T_2)_{D_3} = 26800^\circ$ . Erst zuletzt tritt als der langsamste Prozeß die Anregung der Elektronen und teilweise Ionisation ein, welche nach Abb. 4b mit einer erneuten geringen Druckzunahme bis auf den Enddruck  $p_2 = 1,43 \cdot 10^{-2}$  Atm und einer erheblichen Zunahme der Dichte bis auf  $(\rho_2/\rho_1) = 17,4$  verbunden ist.

An dem Verlauf der Hugoniotkurven erkennt man, daß die Dissoziation bei langsameren Stoßwellen mit einer Dichtezunahme, bei sehr schnellen dagegen mit einer Dichteabnahme verbunden ist. Das widerspricht teilweise dem, was man gefühlsmäßig erwarten sollte, wenn man bedenkt, daß bei der Dissoziation die Teilchenzahl vermehrt wird. Die Erhaltungssätze verlangen, daß in einer stationären Stoßwelle beim Ablauf der Ausgleichsvorgänge zwischen den verschiedenen molekularen Energieformen stets Druck und Dichte entweder beide zunehmen oder beide abnehmen. Daß bei relativ langsamen Stoßwellen mit der Dissoziation eine Zunahme der Dichte verbunden ist, kann man sich leicht verständlich machen. Wenn die Dissoziation bei konstanter Dichte ablaufen würde, würde bei nicht zu hoher Temperatur infolge der Größe der Dissoziationsarbeit im Vergleich zu dem gesamten Energieinhalt des Moleküls die der Translationsenergie entsprechende Temperatur wesentlich stärker als auf den halben Wert sinken. Trotz der Verdoppelung der Teilchenzahl würde dann also der Druck bei konstanter Dichte sinken. Die Strömungsbedingungen der stationären Strömung bewirken, daß er tatsächlich nicht sinkt, sondern daß stattdessen durch eine Kompression die Dichte erhöht wird wobei zugleich der Druck wegen der gasdynamischen Verknüpfungsbedingungen sogar noch etwas über den Anfangswert vor der Dissoziation steigt. Bei sehr intensiven Stoßwellen dagegen wird in der ersten Zone des Verdichtungsstoßes, wo noch keine erhebliche Dissoziation eintritt, eine sehr hohe Temperatur erzeugt, so daß der Energieinhalt des Moleküls dann groß gegen die Dissoziationsarbeit wird. Bei einer Dissoziation bei konstanter Dichte würde daher die Temperatur nicht auf den halben Wert sinken, der Druck also infolge der Verdoppelung der Teilchenzahl steigen. In der Gasströmung entsteht deshalb bei der Dissoziation eine Expansion, eine Abnahme der Dichte, welche sogar zu einer geringen Druckabnahme Anlaß gibt. Bei der Ionisation liegen die Verhältnisse anders. Dabei tritt immer in der Stoßwelle eine Zunahme der Dichte ein. Das liegt daran, daß ein Atom, dessen Energie, wenn man von Elektronenanregung absieht, nur in Translationsenergie besteht, bei der Dissoziation unter konstanter Dichte seine Energie auf Ionisationsarbeit, Translationsenergie des Ions und des Elektrons verteilen muß. Die mittlere Translationsenergie pro Teilchen und daher auch die der Translationsenergie entsprechende Temperatur sinkt daher bei einer Ionisation unter konstanter Dichte stets auf weniger als die Hälfte, d. h. der Druck sinkt

trotz Verdopplung der Teilchenzahl. In der stationären Gasströmung entsteht daher eine Verdichtung und dementsprechend eine geringe Zunahme des Druckes.

Während sich also hinsichtlich der Dichteänderungen der Dissoziationsprozeß und der Ionisationsprozeß in der Stoßwelle verschieden verhalten können, bewirken beide stets eine Abnahme der Temperatur. Das erkennt man am besten aus Abb. 3. Die Zustandsänderungen in einer stationären Stoßwelle beim Ausgleich zwischen den verschiedenen Formen der inneren Energie entsprechen ja nach Gl. (35) stets Zustandsänderungen bei konstanter Fortschritungsgeschwindigkeit  $D$ . In Abb. 3 liegen also die zueinander passenden Zustandspunkte stets auf einer Parallelen zur Abszissenachse. Die drei vorn betrachteten Zahlenbeispiele sind in Abb. 3 durch horizontale Linien hervorgehoben. Man erkennt, daß bei dieser Auftragsart die Hugoniotkurve ohne Dissoziation überall rechts von derjenigen mit Dissoziation liegt und diese wiederum rechts von derjenigen mit Ionisation. Bei Eintritt der Dissoziation oder Ionisation wandert also der Zustandspunkt stets nach links, was eine Abnahme der Temperatur bedeutet, wie es qualitativ zu erwarten ist.

Diese Betrachtungen sind von großer Bedeutung für die Frage, welche Leuchterscheinungen von sehr intensiven Stoßwellen ausgehen. Man hat beobachtet<sup>1)</sup>, daß eine Stoßwelle, welche ein Sprengkörper in einem stark luftverdünnten Raum hervorruft, nur eine ganz schmale leuchtende Zone besitzt. Auf Grund der obigen Betrachtungen ist zu vermuten, daß diese Erscheinung nicht daran liegt, daß das Gas sich nach der Kompression durch die Stoßwelle so rasch wieder abkühlt, sondern vielmehr daran, daß in dieser Zone wegen der unvollständigen Einstellung des Gleichgewichtes noch eine überhöhte Temperatur herrscht und daher ein stärkeres Leuchten als in dem Gebiet dahinter. Ein genauere Untersuchung dieser Erscheinung erfordert aber eine sorgfältige Diskussion der Anregungsbedingungen, welche hier nicht durchgeführt werden soll.

Braunschweig, Lehrstuhl für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1949.)

Zur

A  
Silber  
optisch  
Ag<sub>2</sub>S  
290—  
führt  
der I  
sprech  
schen

In  
Licht  
gute  
stofffr  
F  
gefolg  
eingel  
gen S  
zustä  
gewic  
Daru  
reines  
die e  
wertig  
daß z  
zusät  
stehen  
Lück  
von z  
D  
mehr

1)  
2)  
3)

## Zur Fehlordnung und Photochemie des Silberbromids mit Zusätzen

Von O. Stasiw<sup>1)</sup>

(Mit 10 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

Anschließend an eine frühere Arbeit wird der Einbau zweiwertiger Zusätze in Silberbromidkristalle unter Annahme der Gültigkeit Frenkelscher Fehlordnung optisch genauer untersucht. Es wurden Absorptionsmessungen an AgBr mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{PbS}$  oder  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{PbBr}_2$  bei Zimmertemperatur und im Bereich  $290\text{--}380^\circ$  durchgeführt. Die Diskussion der Meßergebnisse bei Zimmertemperatur führt zur Annahme einer Assoziation der Silberionenleerstellen mit Bleionen und der Ionen auf Zwischengitterplätzen mit Schwefelionen. Schließlich wird entsprechend den Ergebnissen der neuen Messungen eine Deutung des photochemischen Elementarprozesses in Silberhalogeniden gegeben.

### Einleitung

In einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß in Silbersalzen eine Lichtempfindlichkeit mit hoher Ausbeute stets durch Zusätze bedingt ist. Als gute „Sensibilisatoren“ erwiesen sich besonders Silberverbindungen der Sauerstoffreihe (z. B.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ).

Für den Fall der Silberhalogenide wurde aus den experimentellen Ergebnissen gefolgert, daß der Einbau dieser Sensibilisatoren im Kristallgitter in Gestalt von eingelagerten Molekülen oder Komplexen erfolgt. Andererseits ist nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse ein solcher Einbau stets mit gewissen Fehlordnungszuständen verknüpft, die mit dem Kristallgitter im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Demnach bildet das eingelagerte Ion oder Atom eine Störstelle. Darüber hinaus ist auch schon im reinen Salz eine Fehlordnung vorhanden. Für reines Silberbromid wird nach den Untersuchungen von Wagner<sup>2)</sup> und Schottky<sup>3)</sup> die einfache Frenkelsche Fehlordnung angenommen. Der Einbau von zweiwertigen Anionen ist demnach folgendermaßen zu verstehen: Unter der Annahme, daß z. B. ein  $\text{S}^{--}$ -Ion auf einem normalen Anionenplatz eingebaut wird, müssen zusätzlich Silberionen auf Zwischengitterplätzen ( $\text{Ag}_\odot^+$ ) in gleicher Anzahl entstehen. Bei dem Einbau der zweiwertigen Kationen dagegen entstehen zusätzliche Lücken ( $\text{Ag}_\square^+$ ) in gleicher Anzahl, da aus Neutralitätsgründen ein  $\text{Pb}^{++}$  an Stelle von zwei  $\text{Ag}^+$ -Ionen tritt.

Der Einbau zweiwertiger Kationen, z. B.  $\text{Pb}^{++}$  oder  $\text{Cd}^{++}$ , bewirkt also eine Vermehrung der Kationenlücken und daher den zuerst von Koch und Wagner be-

<sup>1)</sup> Stasiw u. Teltow, Ann. Physik **40**, 181–195 (1941).

<sup>2)</sup> Koch u. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **38**, 295 (1937).

<sup>3)</sup> Z. Elektrochem. **45**, 33 (1939).

sonders bei höheren Konzentrationen untersuchten Zuwachs der elektrischen Leitfähigkeit. Aus den Leitfähigkeitsmessungen konnte Wagner unter der Annahme, daß sich die Fehlstellen nicht gegenseitig beeinflussen oder zu Komplexen assoziieren, den Fehlordnungsgrad auf Grund des idealen Massenwirkungsgesetzes errechnen. Durch neue genauere Messungen der Leitfähigkeit von  $\text{AgBr}$  mit  $\text{PbBr}_2$ - und  $\text{CdBr}_2$ -Zusatz konnte Teltow<sup>4)</sup> zeigen, daß zur Erklärung der Meßergebnisse die von Wagner gemachte Annahme nicht ausreicht. Die Leitfähigkeitsmessungen allein genügten aber nicht, um eine Entscheidung über eine eventuelle Assoziation der Fehlstellen, z. B. der Silberionenlücken mit Kadmiumionen oder Silberionen auf Zwischengitterplätzen mit Schwefelionen, zu treffen. Die elektrische Leitfähigkeit setzt sich nämlich stets aus der Anzahl der freien Teilchen und der Beweglichkeit zusammen. Diese beiden Größen lassen sich sowohl bei Wagner wie auch bei Teltow, wenn man eine bestimmte Modellvorstellung für die Wechselwirkung zugrunde legt, voneinander trennen. Um die Meßergebnisse auswerten zu können, wird über eine dieser Größen irgendeine plausible Annahme gemacht, meistens die, daß die Beweglichkeit konzentrationsunabhängig ist. Gegen eine solche Annahme sind schon mehrfach Bedenken geäußert worden<sup>5)</sup>. Eine konzentrationsabhängige Beweglichkeit entsprechend der Debye-Hückelschen Theorie versuchte Teltow zu diskutieren. Dabei wurde vollständige Dissoziation zugrunde gelegt.

Die photochemischen Untersuchungen dagegen am System  $\text{AgBr-Ag}_2\text{S}$  führten zum gegenteiligen Ergebnis, nämlich zu einer Assoziation der  $\text{S}^{--}$ -Ionen mit  $\text{Ag}_2^+$ -Ionen.

Um eine Klärung zwischen den beiden Auffassungen herbeizuführen, waren noch weitere Messungen erforderlich. Daneben ist eine besonders wichtige Frage zu prüfen. Die Berechnungen von Wagner beruhen auf der Gültigkeit des idealen Massenwirkungsgesetzes im Kristallgitter. Teltow konnte zeigen, daß die Wechselwirkung der einzelnen Fehlstellen vorhanden ist und versuchte nebenbei die Wechselwirkung durch Einführung von Aktivitäten in den Massenwirkungsgleichungen zu berücksichtigen. Für Aktivitäten wurden zahlenmäßig die Werte der Debye-Hückelschen Theorie für Lösungen angenommen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, diese offenen Fragen einer optischen Untersuchung zu unterziehen. Es erschien lohnend, neben den Absorptionsmessungen an  $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$  noch solche an komplizierteren Systemen, wie  $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S} + \text{PbBr}_2$  bei verschiedenen Konzentrationen der einzelnen Zusätze und bei verschiedenen Temperaturen auszuführen. Bei gleichzeitiger Zugabe von  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{PbBr}_2$  zum Silberbromid besteht nämlich die Möglichkeit, die bisherigen Annahmen über den Einbau anomaler Ionen zu prüfen. Bei angenommener vollständiger Dissoziation der Lücken gilt bei Zusatz von  $\text{PbBr}_2$  die Umsatzgleichung  $\text{Pb}^{++} + \text{Ag}_2^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + \text{Ag}_2^+$ . Analog ist es bei einem Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Dies führt zu weitgehenden Konsequenzen. Es folgt nämlich, daß z. B. bei einem Zusatz von  $\text{PbS}$  (gleiche Anzahl Lücken und Ionen auf Zwischengitterplätzen) die Umsatzgleichung  $\text{PbS} \rightleftharpoons \text{S}^{--} + \text{Pb}^{++}$  gilt, d. h., daß keine Änderung des Fehlordnungsgleichgewichts eintreten darf. Dies müßte sich optisch bei der Absorption bemerkbar machen. Bei einem Zusatz von  $\text{PbS}$  ändert sich die Zahl der Ionen auf Zwischengitterplätzen und die Zahl der Lücken gegenüber dem reinen Salz überhaupt nicht. Durch weitere Zugabe von Bleibromid dürfte sich, falls die Voraussetzung einer vollständigen Dissoziation zutrifft, keine weitere Veränderung der Absorp-

<sup>4)</sup> Ann. Physik im Erscheinen.

<sup>5)</sup> Mollwo, Gött. Nachr. 1948, 89.

tion bemerkbar machen. Experimentell wurde nämlich festgestellt, daß reines AgBr und AgBr mit  $\text{PbBr}_2$ -Zusatz innerhalb der Mischbarkeitsgrenze keinen Unterschied in der Absorption zeigen. Erst oberhalb  $300^\circ$  und zwar bei sehr hohen Konzentrationen von Bleibromid macht sich eine geringe Abweichung bemerkbar. Darüber wird die nächste Arbeit berichten.

Es bleibt natürlich noch die Möglichkeit über eventuelle Bildung von  $\text{PbS}$ -Molekülen in Silberbromid zu diskutieren. Dies kann erfreulicherweise experimentell entschieden werden, jedoch nur unter der Annahme, daß die Beweglichkeit und damit auch die Diffusion der  $\text{Ag}^+$ -Ionen größer als die der  $\text{Pb}^{++}$ -Ionen ist. Die Ergebnisse der Messungen und der Versuch einer Deutung wird in den nächsten Abschnitten gegeben. Es zeigt sich, daß bei dem photochemischen Prozeß die Existenz der Assoziation erforderlich ist und experimentell nachgewiesen wird, allerdings unter der Abänderung des von uns früher<sup>1)</sup> angenommenen Modells.

### Experimentelles

Besonders wichtig war die Herstellung von geeigneten Mischkristallen, an denen die Absorptionsmessungen ausgeführt wurden. Bei Erstarrenlassen der geschmolzenen Mischung und Abschrecken auf Zimmertemperatur zeigten die Kristalle, besonders  $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$  eine Absorption, die dem kompakten Silbersulfid entspricht. Auch bei besonders schnellem Erstarren entstehen Inhomogenitäten infolge örtlich schwankenden Silbersulfidgehaltes. Die erstarrten  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}$ -Mischkristalle wurden nachträglich etwa 15 Stunden im Vakuum bei  $390-400^\circ$  getempert. Es genügten jedoch schon 5 Stunden der Temperung, um eine homogene Durchmischung der beim Erstarren ausgeschiedenen Silbersulfidschichten zu erreichen. Die so getemperten Mischkristalle ließen sich bis zu einer Konzentration von 0,04 Mol% auf Zimmertemperatur abschrecken (optischer Nachweis s. u.). Erst etwa unterhalb  $300^\circ$  war die Diffusion der  $\text{S}^{--}$ -Ionen so klein, daß während der Abkühlungsdauer keine Ausscheidung zum kompakten Silbersulfid erfolgte. Dagegen zeigte Silberbromid mit 0,08 Mol% Silbersulfid, dessen Mischbarkeitsgrenze etwa bei  $340^\circ$  liegt, stets bei dem Abschrecken auf Zimmertemperatur eine Ausscheidung. Daraus ist zu schließen, daß die Diffusion der  $\text{S}^{--}$ -Ionen bei  $340^\circ$  noch so groß ist, daß sich größere Aggregate von Silbersulfid bilden können. Zur Absorptionsmessung wurde der reine Silberbromid- und der Mischkristall zwischen dünnen Platten bei etwa  $380^\circ$  gepreßt, bis die beiden Kristalle an den Glasplatten fest hafteten. Dadurch konnte die Verfälschung der Absorptionsmessungen durch Rekristallisation der Oberfläche bei hohen Temperaturen vermieden werden.

### Messung der Absorption

Die Meßergebnisse sind für AgBr mit verschiedenen Konzentrationen von Silbersulfid in Abb. 1 dargestellt. Durch die Differenzmessungen des abgeschreckten und getemperten sulfidhaltigen Kristalls gegen einen reinen von gleicher Schichtdicke, erhält man die Absorptionskurven des Zusatzes. Die Messungen bei  $380^\circ$  sind bis zur Konzentration von 0,16 Mol%  $\text{Ag}_2\text{S}$  durchgeführt. Höhere Konzentrationen sind in der Abb. 1 aus räumlichen Gründen nicht eingezeichnet. Die Absorptionskonstanten sind als  $\log I_0/I$  angegeben, wobei  $I_0$  die auffallende und  $I$  die durchgelassene Intensität bedeutet.

Das untere Bild der gleichen Abbildung zeigt, daß die Absorption für jede Wellenlänge proportional mit der Konzentration des Zusatzes steigt. Bei der

Temperatur von  $380^\circ$  wird die Mischbarkeitsgrenze des Silbersulfids für diese Konzentrationen noch nicht überschritten.

Die gleichen Messungen wurden noch bei den Temperaturen  $350^\circ$  (Abb. 2) und  $290^\circ$  (Abb. 3) ausgeführt, jeweils bis zu derjenigen Konzentration, die entsprechend dem aufgenommenen Zustandsdiagramm sich innerhalb der Mischbarkeitsgrenze befand. In den Abb. 1, 2, 3 (unteres Bild) wird gezeigt, daß fast

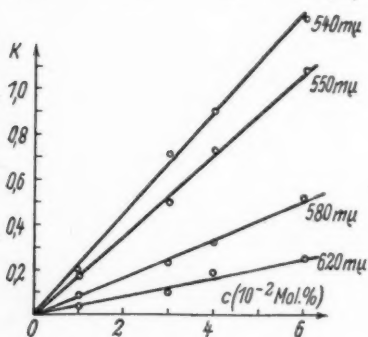
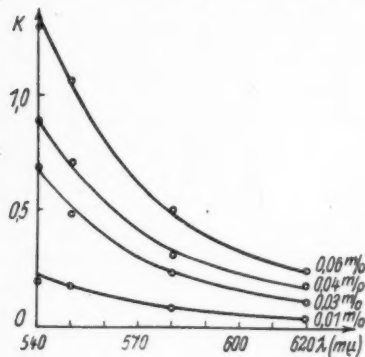


Abb. 1. Absorptionsmessungen an AgBr-Kristallen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz bei  $380^\circ\text{C}$  (Kristalldicke 0,3 mm)

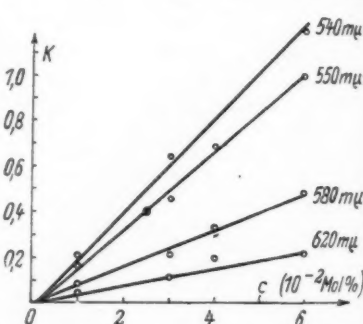
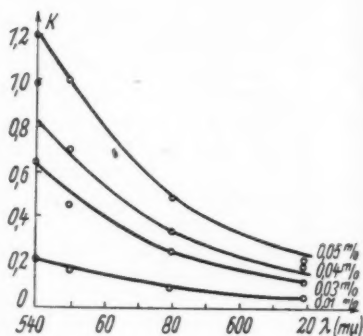


Abb. 2. Absorptionsmessungen an AgBr-Kristallen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz bei  $350^\circ\text{C}$  (Kristalldicke 0,3 mm)

für sämtliche gemessenen Wellenlängen die Absorptionskonstante proportional mit der Konzentration des Silbersulfids zunimmt. Zur Orientierung wurde (Abb. 4) die Temperaturabhängigkeit der Absorption für die Wellenlänge  $\lambda = 550\text{ m}\mu$  aufgenommen.

Die gleichen Messungen sind am System  $\text{AgBr} + \text{PbS}$  ausgeführt. Wie aus der Abb. 5 ersichtlich ist, ist die Absorption von  $\text{AgBr} + \text{PbS}$  identisch mit der Absorption von  $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ , entsprechend der Umsatzgleichung  $2\text{AgBr} + \text{PbS} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} + \text{PbBr}_2$ . Die Anwesenheit des Bleibromids trägt praktisch nichts zur Absorption bei. Bis zu den Temperaturen von  $300^\circ$  zeigen die Absorptionen das gleiche Bild. Abb. 6 zeigt die Messung der Absorptionskonstanten von Silber-

bromid mit 0,08 und 0,04 Mol% Silbersulfid bei verschiedenen Konzentrationen von Bleibromid. Die Absorptionskonstante ändert sich nicht mit der zunehmenden Konzentration von Bleibromid. Erst bei 4–5facher Konzentration ist ein Abfall festzustellen.

Ganz anders sieht das Bild bei Messungen der Absorptionskonstante bei Zimmertemperatur aus. Zunächst zeigt Silberbromid mit Silbersulfid bis zu einer Konzentration von 0,04 Mol% eine proportionale Zunahme (Abb. 7). Oberhalb dieser und vor allem bei den Wellenlängen, die größer als  $520\text{ m}\mu$  sind, steigt die Absorption mit der Konzentration überproportional an. Hier kann deutlich gezeigt werden, daß beim Abschrecken die S---Beweglichkeit so hoch war, daß eine Ausscheidung des  $\text{Ag}_2\text{S}$  (kompakt) stattgefunden hat. Abb. 8 zeigt dagegen deutlich die Abnahme der Absorption mit der Konzentration des Bleisulfidzusatzes. Während die Absorptionskonstante des Silberbromids mit Silbersulfid (Abb. 7) bei 0,04 Mol% und Wellenlänge  $480\text{ m}\mu$  etwa 0,95 beträgt, ist sie bei einem bleisulfidhaltigen Kristall bei derselben Wellenlänge (Abb. 8) auf 0,37 gefallen. Dasselbe gilt auch für alle übrigen Wellenlängen. Bei Wellenlängen oberhalb  $520\text{ m}\mu$  macht sich der Einfluß des ausgeschiedenen Silbersulfids störend bemerkbar. In der Abb. 9 wird gezeigt, daß bei einer 4–5fachen Konzentration von Bleibromid die Absorption des Silbersulfids fast vollständig verschwindet. Bei der Wellenlänge von 480 und  $500\text{ m}\mu$  bleibt ein konstanter Betrag der Absorption übrig. Diese Abnahme ist besonders bei Zimmertemperatur deutlich. Eine Erhöhung der Temperatur um  $50^\circ$  bewirkt eine geringere Abnahme der Absorption. Die Einstellung des Gleichgewichts geht in bleisulfidhaltigen Kristallen bei Zimmertemperatur außerordentlich schnell vor sich und ohne jede Verzögerungserscheinung. Dies kann in einem Schauversuch

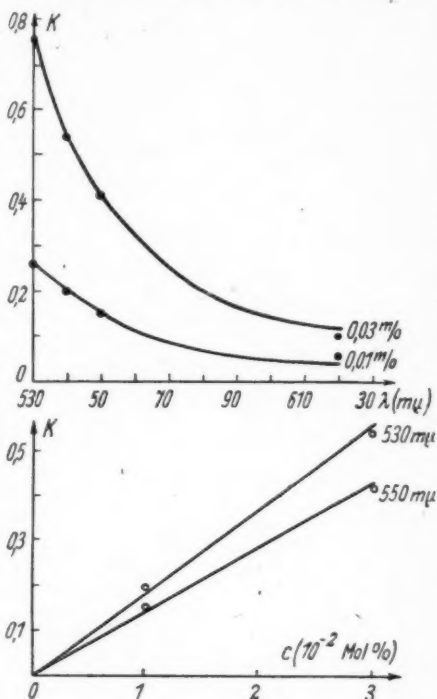


Abb. 3. Absorptionsmessungen an AgBr-Kristallen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz bei  $290^\circ\text{C}$  (Kristalldicke  $0,3\text{ mm}$ )

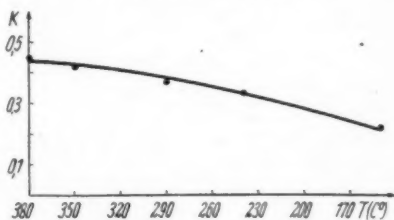


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Absorption bei einem AgBr-Kristall mit 0,01 Mol%  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz für  $\lambda = 550\text{ m}\mu$

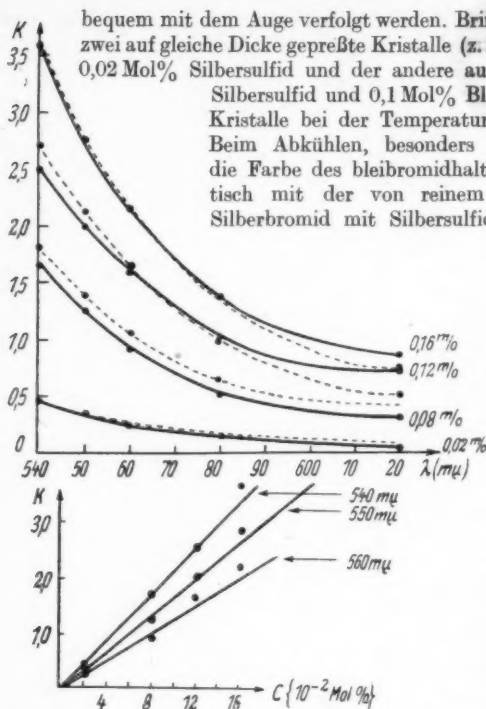


Abb. 5. Absorptionsmessungen an AgBr-Kristallen mit PbS-Zusatz bei 380°C (— PbS-Zusatz, ..... Ag<sub>2</sub>S-Zusatz) (Kristalldicke 0,3 mm)

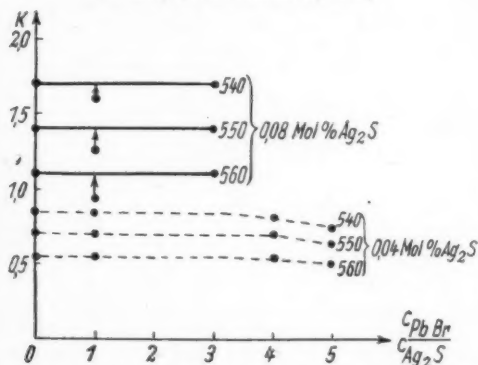


Abb. 6. Absorptionsmessungen an AgBr-Kristallen mit Ag<sub>2</sub>S-Zusatz in Abhängigkeit vom PbBr<sub>2</sub>-Gehalt bei 380°C (Kristalldicke 0,3 mm)

bequem mit dem Auge verfolgt werden. Bringt man zwischen 2 Glasplatten zwei auf gleiche Dicke gepreßte Kristalle (z. B. einer aus Silberbromid und 0,02 Mol% Silbersulfid und der andere aus Silberbromid und 0,02 Mol% Silbersulfid und 0,1 Mol% Bleibromid), so zeigen die beiden Kristalle bei der Temperatur von 350° die gleiche Färbung. Beim Abkühlen, besonders auf Zimmertemperatur, wird die Farbe des bleibromidhaltigen Kristallstückes fast identisch mit der von reinem Silberbromid, während das Silberbromid mit Silbersulfid weiterhin eine starke Verfärbung zeigt.

Die Abb. 9 zeigt auch die Abnahme der Absorption mit der Konzentration. Sie hängt von dem Verhältnis des Silbersulfid- und Bleibromidzusatzes ab und ist unabhängig von dem Absolutwert der beiden Konzentrationen.

#### Deutung der Absorptionsmessungen

Nimmt man ein Salz AB, das eine Gitterkonzentration  $x_0$  der A-Kationen auf Zwischengitterplätzen und dementsprechend  $x_{\square}$  Leerstellen besitzt, und gibt man eine geringe Menge  $y$  eines anderen Salzes A<sub>2</sub>D und  $y'$  des CB<sub>2</sub> (z. B. AgBr + Ag<sub>2</sub>S + PbBr<sub>2</sub>) zu, und wird von dem entstehenden Mischkristall angenommen, daß B, C, D sich auf normalen Gitterplätzen einbauen, so haben wir neben  $x_0$ ,  $x_{\square}$  noch folgende Störstellenkonzentrationen zur Verfügung:

$x_c$  entsprechend den freien D-Ionen z. B. S<sup>2-</sup>,  
 $x'_c$  entsprechend den freien C-Ionen z. B. Pb<sup>++</sup>,  
 $x_k$  entsprechend den Komplexen AD z. B. Ag<sub>2</sub>O S<sup>2-</sup>,  
 $x'_k$  entsprechend den Komplexen AC z. B. Pb<sup>++</sup>Ag<sub>2</sub>O,  
 $x$  entsprechend den Komplexen CD z. B. PbS.

Das hier angenommene thermodynamische Gleichgewicht wird durch die Gültigkeit folgender Massenwirkungsgleichungen beschrieben:

$$\frac{x_{\square} x_e}{x_k} = k_1, \quad (1) \quad \frac{x_{\square} x'_e}{x'_k} = k_2, \quad (2) \quad \frac{x_e x'_e}{x} = k_3, \quad (3) \quad x_{\square} x_{\square} = k. \quad (4)$$

Hinzu tritt noch die Neutralitätsbedingung

$$x_{\square} - x_{\square} = x_e - x'_e, \quad (5)$$

wobei die Gesamtkonzentration der

$$y = x_e + x + x_k \quad (6)$$

und

$$y' = x'_e + x + x'_k \quad (7)$$

ist. Die oben angeführten Gleichungen vereinfachen sich entsprechend dem experimentellen Befund. Bei Temperaturen oberhalb 300° wurde keine Veränderung der Absorption durch den Zusatz von Bleibromid beobachtet. Dementsprechend entfällt zunächst die Gl. (3). Prinzipiell nämlich ist eine Reaktion  $\text{PbS} \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + \text{S}^{--}$  infolge der hohen Beweglichkeit der beiden Ionenpartner möglich. Experimentell wurde jedoch keine Änderung der Sulfidabsorption beobachtet. Dieser Befund spricht für eine vollständige Dissoziation von PbS. Ob eine Assoziation von  $\text{Pb}^{++}\text{Ag}_{\square}^{+}$  auftritt, kann dabei nicht entschieden werden.

Die beobachtete Absorptionsänderung durch den Zusatz von Bleibromid tritt besonders deutlich bei Zimmertemperatur und zwar ohne Verzögerung ein. Ordnet man diese Änderung einer Reaktion von  $\text{PbS} \leftarrow \text{Pb}^{++} + \text{S}^{--}$  zu, so würde das eine hohe Diffusionskonstante, mindestens eines der beiden Partner, erfordern. Wäre eine so hohe Beweglichkeit z. B. der Bleiionen vorhanden, so müßten die Ausscheidungsvorgänge bei höheren Konzentrationen, als es dem Mischungsverhältnis entspricht, ebenfalls momentan und nicht erst nach Tagen, wie experimentell qualitativ festgestellt wurde, stattfinden. Demnach werden zunächst die Ergebnisse der Messungen unter der An-

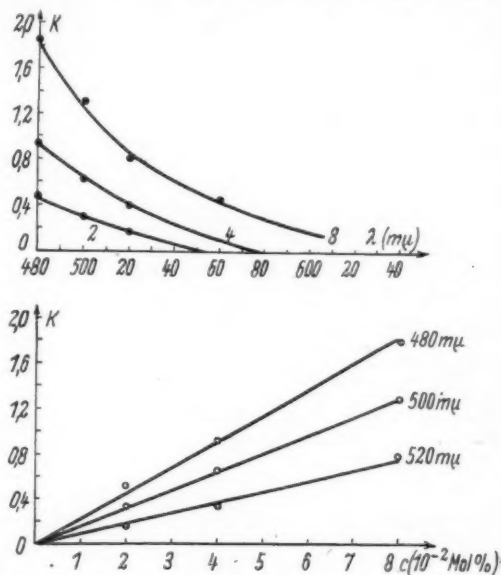


Abb. 7. Absorptionsmessungen an AgBr-Kristallen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz bei Zimmertemperatur (18° C) (Kristalldicke 0,25 mm)

nahme einer vollkommenen Dissoziation der PbS-Komplexe bei Zimmertemperatur diskutiert. Für die „Reaktion“ bei Zimmertemperatur sollen hauptsächlich infolge ihrer hohen Beweglichkeit nur Silberionen auf Zwischengitterplätzen verantwortlich sein. Daneben ist auch noch die Beweglichkeit der Silberlücken ausschlaggebend. Die Folgerungen, die sich bei der Annahme einer hohen Beweglichkeit von  $\text{Pb}^{++}$ -Ionen ergeben, werden am Schluß dieses Abschnittes angegeben.

Aus den Gln. (1), (2), (4) und (5) ergibt sich unter der Berücksichtigung, daß die Gesamtkonzentration der  $y$ - und  $y'$ -Ionen infolge der Vernachlässigung der

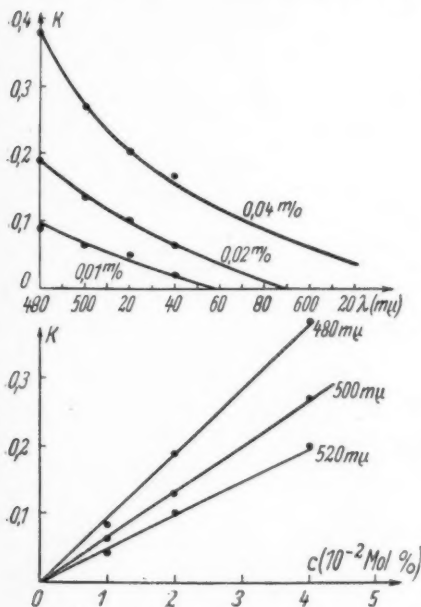


Abb. 8. Absorptionsmessungen an AgBr-Kristallen mit PbS-Zusatz bei Zimmertemperatur (18° C) (Kristalldicke 0,3 mm)

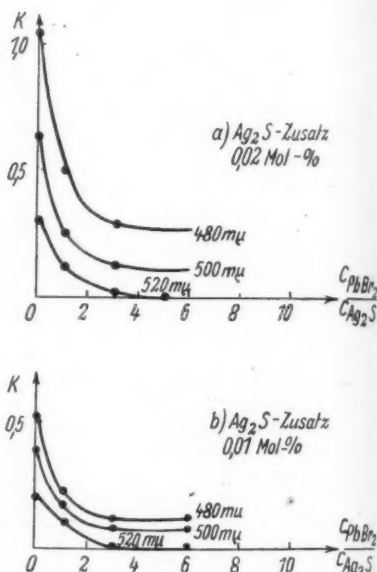


Abb. 9. Absorptionsmessungen an AgBr-Kristallen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz in Abhängigkeit vom  $\text{PbBr}_2$ -Gehalt bei Zimmertemperatur (18° C) (Kristalldicke 0,5 mm)

$\text{PbS}$ -Komplexe,  $y = x_c + x_k$  und  $y' = x'_c + x'_k$  zu setzen ist, eine Gleichung vierten Grades für  $x_0$

$$x_0 - \frac{k}{x_0} = \frac{y}{1 + \frac{x_0}{k_1}} - \frac{y' x_0}{x_0 + \frac{k}{k_2}} \quad (8)$$

Aus der optisch gemessenen Absorptionskonstante kann die Konzentration von  $x_0$  bis auf einen unbekannten konstanten Faktor angegeben werden. Bei der Diskussion der Gl. (8) spielt jedoch diese Proportionalitätskonstante keine besondere Rolle. (Es bedeutet nämlich, daß die Konstanten  $k$ ,  $k_1$  und  $k_2$  nur eine

relative Bedeutung besitzen.) Weiterhin ist es aus den abgewogenen Mengen von  $y$  und  $y'$  im Prinzip möglich, die einzelnen Konstanten  $k$ ,  $k_1$  und  $k_2$  (evtl. auch den Faktor) zu berechnen, vorausgesetzt, daß die Massenwirkungskonstanten konzentrationsunabhängig sind. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für sämtliche Konzentrationen spricht zunächst gegen eine solche Annahme. Führt man deshalb die Aktivitätsfaktoren in die Massenwirkungsgleichungen ein, so bekommt man

$$\frac{x_{\square} x_c}{x_k} = \frac{k_1}{f_{\square} f_{\square}}, \quad (1')$$

$$\frac{x_{\square} x'_c}{x'_k} = \frac{k_2}{f_{\square} f_{\square}}, \quad (2')$$

$$x_{\square} x_{\square} = \frac{k}{f_{\square} f_{\square}}. \quad (4')$$

Mit der unveränderten Neutralitätsbedingung erhält man aus den Gln. (1'), (2') und (4') eine Gleichung vierten Grades mit den Aktivitätskoeffizienten

$$x_{\square} - \frac{k}{x_{\square} f_{\square} f_{\square}} = \frac{y}{1 + \frac{f_{\square} f_{\square} x_{\square}}{k_1}} - \frac{y' x_{\square}}{x_{\square} + \frac{f_{\square} f_{\square} k_2}{k_1}}. \quad (8')$$

Im Falle einer vollständigen Dissoziation vereinfacht sich die Gl. (8). Die rechte Seite verschwindet infolge großer  $k_1$ - und  $k_2$ -Werte für  $y = y'$ . Man müßte demnach von dem Verhältnis  $\text{PbBr}_2/\text{Ag}_2\text{S} = 1$  und höheren Werten konstante Absorption erwarten im Gegensatz zu dem experimentellen Befund. Der steile Abfall der Kurve zeigt weiter, daß bei der Auswertung der vollständigen Gleichung die Konstante  $k_1 < k_2$  ist. Daraus ist zu schließen, daß die Silberionen eine größere Assoziation mit Schwefelionen, als die Silberlücken mit Bleionen zeigen. Bei einer umgekehrten Beziehung ( $k_1 > k_2$ ), wie dies z. B. die noch nicht veröffentlichten Messungen an Silberbromid mit Silbersulfid und Kadmiumbromid zeigen, würde der Abfall bedeutend langsamer erfolgen.

Die genauere Auswertung der Messungen Abb. 9 wird in der nächsten Arbeit wiedergegeben. Schon jetzt werde ein merkwürdiges Ergebnis erwähnt. Experimentell ergibt sich für sämtliche Konzentrationen und bei fast sämtlichen Wellenlängen der Verlauf der Absorption annähernd proportional mit der Konzentration von  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Die Aktivitätskoeffizienten müssen demnach so beschaffen sein, daß sie diesem experimentellen Tatbestand Rechnung tragen. Rein qualitativ führen diese Tatsachen zu der Vermutung, daß die gegenseitige Beeinflussung der Fehlstellen untereinander bedeutend geringer ist, als man zunächst bei konsequenter Verfolgung der ersten Näherung der Debye-Hückelschen Theorie anzunehmen pflegt. Dagegen spielt die nächste Umgebung die Polarisierbarkeit der Fehlstelle, d. h. die Änderung der Dielektrizitätskonstante wahrscheinlich eine viel entscheidendere Rolle. Man kann auch die Störung des Wirtgitters durch den Zusatz dafür verantwortlich machen. Die Störung des Wirtgitters kann als Temperaturerhöhung aufgefaßt werden. Dadurch wäre eventuell die Unabhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Konzentration verständlicher. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei den Leitfähigkeitsmessungen des Silberbromids mit Kadmiumbromid oder Bleibromidzusatz<sup>6)</sup>). Auch dort wächst die Leitfähigkeit, vor allem bei größeren Konzentrationen, weitgehend proportional mit dem Zusatz.

Darüber hinaus ist es möglich, aus dem Experiment das Produkt aus den Aktivitätskoeffizienten und der Massenwirkungskonstanten für eine bestimmte  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Konzentration aus den Kurven in der Abb. 9 annähernd zu ermitteln. Die

<sup>6)</sup> Koch u. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 38, 295 (1937).

<sup>7)</sup> J. Teltow, Ann. Physik, im Erscheinen.

Genauigkeit der ermittelten Aktivitätskoeffizienten aus den experimentellen Ergebnissen (Abb. 9) kann nicht sehr groß sein und zwar deshalb, weil der Charakter der Kurven wenig ausgeprägt und zur Auswertung nicht besonders geeignet ist. Aus den Messungen bei Zimmertemperatur sieht man jedoch schon bei einer rein qualitativen Diskussion der einfachen Gl. (8), daß von einer vollkommenen Dissoziation keine Rede sein kann. Dagegen zeigen die Messungen, daß Silber-sulfid im Silberbromid auch nicht vollständig zu Komplexen  $\text{Ag}_2(\text{Ag}_2\text{S}_2)$ , wie von uns früher angenommen wurde, assoziiert ist.

Man kann zum Abschluß noch die Möglichkeit der Bildung von  $\text{PbS}$  Molekülen diskutieren. Dies würde bedeuten, daß die Diffusion von Bleiionen bei Zimmertemperatur so groß ist, daß die Erzeugung von  $\text{PbS}$  Molekülen im Kristallgitter sofort erfolgt. Es ergeben sich in einem solchen Falle hohe Werte für die Diffusionskonstanten von  $\text{Pb}^{++}$ . Nehmen wir an, um zu einer ganz rohen Abschätzung zu kommen, daß die spontane Einstellung des Gleichgewichts bei Zimmertemperatur in 1/100 sec. erfolgt. Bei den von uns benutzten Konzentrationen beträgt der Abstand der Blei- und Schwefelionen etwa 100–1000 Gitterkonstanten voneinander. Für die Diffusionskonstanten der Bleiionen ergibt sich dann

$$D = \frac{s^2}{2t} = 1,6 \cdot 10^{-7} \quad (s = 1000 \text{ Gitterkonstanten}).$$

Diesen Mindestbetrag müßte der Wert  $D$  für Bleiionen erreichen, um eine Reaktion  $\text{Pb}^{++}$ -Ionen mit  $\text{S}^{--}$ -Ionen zu  $\text{PbS}$  bei Zimmertemperatur zu erzeugen. Rechnet man, um sich über den Betrag zu orientieren, die Diffusionskonstante für  $\text{Ag}_\text{O}^+$  auf Zwischengitterplätzen, nach den Angaben in der Arbeit von Teltow (Werte der Beweglichkeiten auf Zimmertemperatur extrapoliert) aus, so ergibt sich  $D = \frac{ukT}{e} \sim 2 \cdot 10^{-6}$ . Die Beweglichkeiten der  $\text{Ag}_\text{O}^+$  sind in der Arbeit von Teltow höher als bei Wagner, liegen demnach für die Berechnung der Werte von  $D$  für Zwischengitterionen um fast eine Größenordnung günstiger. Bei der Annahme einer so hohen Beweglichkeit für Bleiionen bei Zimmertemperatur verliert die Diskussion der Gln. (1–7) ihren Sinn. In einem solchen Falle müßte man einen anderen Mechanismus für die Reaktionen im festen Körper zugrunde legen. Die Annahme, daß die Bleiionen die Silberionen ersetzen, wäre nur dann erlaubt, wenn man berücksichtigt, daß neben  $\text{Ag}_\text{O}^+$  noch  $\text{Pb}^{++}$ -Ionen in großer Anzahl auf Zwischengitterplätzen vorhanden sind. Ob eine solche Annahme zutrifft oder nicht, muß durch weitere Messungen entschieden werden, vor allem durch Messungen der Absorption bei noch tieferen Temperaturen.

Im Falle der Bildung der  $\text{PbS}$ -Moleküle und noch unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gln. (1–7) wird die Auswertung der Absorptionsmessungen schwieriger. Man kann diese nur im Sinne der Grenzfälle auswerten. Tut man dies, nimmt man also z. B. an, daß nur die Bildung der  $\text{PbS}$ -Komplexe möglich ist, dagegen eine vollständige Dissoziation von  $\text{Ag}_\text{O}^+\text{S}^{--}$  und  $\text{Pb}^{++}\text{Ag}_\text{O}^+$  vorliegt, so bleibt nach wie vor der merkwürdige Tatbestand der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes im Bereich der gemessenen Konzentrationen bestehen.

### Modellmäßige Deutung des photochemischen Elementarprozesses

Ordnet man nun die Absorption der Silberbromidkristalle mit Silbersulfidzusatz dem Übergang eines Elektrons von  $\text{S}^{--}$ -Ionen zu einem Zwischengitterplatz ( $\text{Ag}_\text{O}^+$ ) zu, so wird bei der Zugabe von Bleibromid die Zahl der Zwischengitter-

plätze infolge der Vermehrung der Lücken abnehmen. Wird die Konzentration von Bleibromid genügend groß sein, so wird schließlich die reine  $S^{--}$ -Absorption zu einem Silberion auf normalem Gitterplatz übrig bleiben. Diese Restabsorption kann mit der übriggebliebenen Absorption in der Abb. 9 bei den Wellenlängen 480 und 500  $m\mu$  bei hohen Konzentrationen des Bleibromids identifiziert werden. Demnach setzt sich die Absorption, die in dieser Abbildung dargestellt ist, aus zwei Anteilen zusammen. Die höchste Absorption in der Abbildung entspricht dem Übergang eines Elektrons vom Schwefelion zu einem Silberion auf Zwischengitterplatz. Bei der Zugabe von Bleibromid setzt sich dann die Absorption erstens aus dem Übergang des Elektrons vom Schwefelion zu einem Silberion auf Zwischengitterplatz und zweitens aus dem Übergang des Elektrons vom Schwefelion zu einem Silberion auf normalem Gitterplatz zusammen. Ist das Konzentrationsverhältnis Bleibromid/Silbersulfid größer als 3, so hat man es im wesentlichen mit dem Übergang des Elektrons vom Schwefelion zu den Silberionen des Wirtgitters auf den normalen Gitterplätzen zu tun.

Entspricht nun  $S^{--} + h\nu = S^- + Ag$  (auf Zwischengitterplatz) und dementsprechend  $S^{--} + h\nu = S^- + Ag$  (auf normalem Gitterplatz), so ist die gemessene Absorption

$$\kappa = \alpha x_0 + \alpha' x_c,$$

wobei  $\alpha$  und  $\alpha'$  die atomaren Absorptionskonstanten bedeuten. Die Konstante  $\alpha$  kann aus der Absorption des Silberbromids mit reinem Silbersulfid bestimmt werden, die Konstante  $\alpha'$  dagegen aus der Absorption für die Konzentrationen  $PbBr_2/Ag_2S > 3$ . Setzt man noch  $x_0 = 1 - x_c$ , so bekommt man für die Absorptionskonstante der Ionen auf Zwischengitterplätzen

$$x_0 = \frac{\kappa - \alpha'}{\alpha - \alpha'},$$

(wobei  $x_0$  noch mit einem unbekannten Faktor zu multiplizieren ist). Dadurch kann die Konzentration  $x_0$  und  $x_c$  bis auf diesen Faktor für jeden Zusatz von  $PbBr_2$  bestimmt werden. Die mittels der letzten Gleichung ausgewerteten Ergebnisse zeigt Abb. 10. Sie zeigt die Abnahme der Ionen auf Zwischengitterplätzen bei Vermehrung der Konzentration der Lücken durch Zusatz von Bleibromid, und zwar für  $\lambda = 480 m\mu$  (Kurve mit der höchsten Absorption),  $\lambda = 500 m\mu$  und  $520 m\mu$  (kleinste Absorption). Dementsprechend wird auch die Absorption der assoziierten  $Ag_2S^{--}$ -Komplexe im Gebiet der Ultraviolett-Absorption liegen. Es ist ohne weiteres verständlich, daß dem Übergang des Elektrons vom Schwefelion zu dem dissoziierten Silberion auf Zwischengitterplatz eine langwelligere Absorption als für die assoziierte  $Ag_2S^{--}$  zuzuordnen ist. Diesem experimentellen Befund muß auch die Deutung des photochemischen Elementarprozesses Rechnung tragen.

Modellmäßig wird der photochemische Elementarprozeß nach dem folgenden groben Schema verständlich:  $S^{--} + h\nu = S^- + e^-$ .

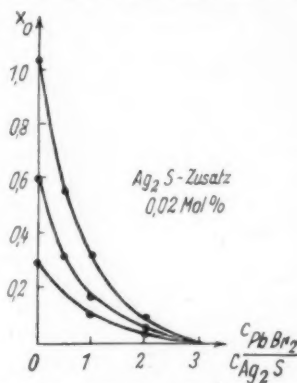


Abb. 10. Abnahme der Ionen auf Zwischengitterplätze in Abhängigkeit vom  $PbBr_2$ -Gehalt (Kristalldicke 0,5 mm)

Ein  $S^{--}$ -Ion absorbiert ein Lichtquant und dissoziiert in  $S^-$  und in ein Elektron. Das Elektron „reagiert“ mit einem Zwischengitterion und erzeugt ein Silberatom. Dabei müßte die Zusatzabsorption verschwinden und ein latentes Bild aufgebaut werden. Dies wäre entgegen unserem früheren Befund, bei dem keine (jedenfalls bei der anfänglichen Bestrahlung) Abnahme gefunden wurde. Berücksichtigt man jedoch, daß neben den dissoziierten Ionen noch die Komplexe  $Ag^+S^{--}$  vorhanden sind, und ferner den experimentellen Befund, daß die Gleichgewichtseinstellung sehr schnell erfolgt, so muß, nachdem ein Zwischengitterion durch Einstrahlung ausgeschieden ist, sich ein neues Gleichgewicht entsprechend der Gleichung  $Ag^+S^{--} \rightleftharpoons Ag^+ + S^{--}$  einstellen und die Absorption in erster Näherung konstant bleiben. Natürlich würde durch sehr starke Bestrahlung die Zusatzabsorption verschwinden müssen, denn auch die Zahl der assoziierten  $Ag^+S^{--}$ -Komplexe muß allmählich abnehmen. Experimentell konnte eine vollständige Umwandlung in Silberkolloid infolge der Rückbildung nicht beobachtet werden. Dazu wird die Trennung der Zusatzabsorption von der Absorption der Silberkolloide gewisse Schwierigkeiten bereiten. (Natürlich ist auch die Anwesenheit der höheren Komplexe  $Ag_2$  ( $Ag_2S_2$ ) nicht ausgeschlossen. Dementsprechend ergibt sich im Gebiet der Eigenabsorption folgendes Bild:



Ein Bromion absorbiert ein Lichtquant und dissoziiert in Bromatom und in ein Elektron.



Das Bromatom reagiert mit dem Schwefelion und erzeugt ein einfach geladenes Schwefelion und ein Bromion.  $e^- + Ag^+ = Ag$ .

Das Elektron reagiert mit dem Silberion auf Zwischengitterplatz und erzeugt ein Silberatom, das sich an einem im Gitter vorhandenen Silbersulfidkomplex anlagert.



Zum Schluß entsteht Silberkolloid und eine entsprechende Anzahl der  $S^-$ -Ionen. Dafür dissoziieren die Komplexe  $Ag^+S^{--}$  entsprechend ihrer Gleichgewichtsbedingung.

#### Schlußbemerkung

Die mitgeteilte Deutung der Absorptionsmessungen bedarf noch, wie schon bemerkt, einer genauen experimentellen Prüfung des Verhaltens der  $Pb^{++}$ - und  $S^{--}$ -Ionen im  $AgBr$ -Gitter. Es wurde versucht, eine Deutung der Messungen, unter der Voraussetzung, daß die Beweglichkeit der  $Pb^{++}$ - kleiner als der  $Ag^+$ -Ionen ist, zu geben. Nimmt man an, daß die Diffusionskonstante der Bleionen bei Zimmertemperatur hohe Werte annehmen kann, so wird in den Kristallen  $AgBr$  mit  $Ag_2S + PbBr_2$  die Bildung von  $PbS$ -Molekülen möglich sein. Durch Kombination der Messungen an  $AgBr$  mit  $Ag_2S + PbBr_2$  und  $AgBr$  mit  $Ag_2S + CdBr_2$  läßt sich (worüber in der nächsten Arbeit berichtet wird), zeigen, daß dann auch neben  $PbS$  assoziierte  $Ag^+S^{--}$ -Komplexe existieren müssen. Die Deutung des photochemischen Elementarprozesses bleibt deshalb erhalten.

Herrn cand. phys. Rudolf Keller danke ich für die Unterstützung bei Ausführung der Messungen.

Dresden, Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Zweigstelle Dresden.

(Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1949.)

# Die Verwachsungen von Kupfer mit seinem Oxydul

Von Erich Menzel

(Mit 19 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

1. Frühere Untersuchungen über die Orientierung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten auf Cu-Einkristallkugeln wurden fortgesetzt. Nach Aufheizen im Vakuum erfolgte die Oxydation unter besser definierten Bedingungen. Dabei wurde bisher störendes Abplatzen des Oxyduls weitgehend verhindert. Die Untersuchungsmethoden mit Röntgenstrahlen wurden verschärft.

2. Nach Temperung im Hochvakuum bei etwa  $1030^\circ\text{C}$  hatte sich auf Kupfer-Einkristallkugeln jede Spur einer chemischen Vorätzung verloren. Die Kristalle waren vielmehr in charakteristischer Weise neu modelliert: Freiliegende Netzebenen dichtester Atombesetzung [(111) und (001)] zeigten sich durch Glanzerscheinungen als freigelegt an, sie folgten in kreisförmig angelegten Terrassenstufen der makroskopisch gegebenen Kugelform.

3. Für eine systematische Untersuchung des Zusammenhanges von chemischer Vorätzung und Orientierung der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite auf dem Mutterkupfer kommt es darauf an, daß die vorgegebene Oberflächenmodellierung nicht durch die eben beschriebene unmittelbare Einwirkung zu hoher Temperatur zerstört wird. Zuführung eines Luftdrucks von einigen Millimetern Hg bei  $450^\circ\text{C}$  ließ eine dünne Anlaufschicht entstehen, die das Auftreten der Hochtemperatur-Modellierung verhinderte. Diese Schicht wuchs bei  $950^\circ\text{C}$  bis zur gewünschten Dicke weiter.

4. Es wurden nur zwei verschiedene Orientierungen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Cu beobachtet. Im ersten Falle lagen beide Gitter völlig parallel. Bei der zweiten (antiparallelen) Orientierung fand sich zwar auf dem Oktaederpol des Kupfers ein solcher des Oxyduls, auch lagen die Ketten der Flächendiagonalen beider Gitter übereinander, jedoch im gegenläufigen Sinne, so daß sich in der Nähe des Kupfer-Würfelpols im Oxydul ein Dodekaederpol befand. Die optisch einheitlichen Bereiche antiparalleler Orientierung waren nicht ungestört; sie zeigten bei parallelem Verlauf einer [110]-Kette an verschiedenen Orten eines Bereichs Verkipnungen um die dadurch ausgezeichnete Achse. Diese Verkipnungen stiegen mit wachsender Entfernung der verglichenen Oxydulflecke stetig bis zu  $16^\circ$  an.

5. Die Untersuchung von sieben Vormodellierungen des Cu hatte folgendes Ergebnis: Parallele Orientierung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  trat auf, wo vor der Oxydation Dodekaederflächen des Kupfers frei gelegen hatten. In allen anderen Fällen zeigte sich antiparalleler Aufwuchs.

6. Ein wesentliches keiminduzierendes Element der antiparallelen Orientierung wird darin gesehen, daß die Abstände der charakteristischen Flächendiagonal-Ketten, (das sind die Ketten dichtester Besetzung mit Cu-Atomen für

beide Gitter) voneinander für den (113)-Pol des Kupfers und den darauf entstandenen Dodekaederpol des Oxyduls bis auf 0,9% übereinstimmen.

7. Geschah die Oxydation bei etwa 1000° C ohne vorhergegangene Keimlegung, so entstand polykristallines  $\text{Cu}_2\text{O}$  infolge der höheren Oxydationsgeschwindigkeit. Nur über Cu (113) setzte sich manchmal antiparallel orientiertes Oxydul durch.

Die Kristallographie der Verwachsung von Kupfer mit darauf entstandenem Oxydul interessiert aus zwei Gründen:

1. Dieses System gibt ein übersichtliches Beispiel für die Verknüpfung zweier kubischer Gitter mit verschiedener Gitterkonstante. Das bedeutet eine Verallgemeinerung der bekannten Zwillingsbildung von Kristallen, wo verschiedene Kristallite von gleicher Gitterstruktur und gleicher Gitterkonstante miteinander verwachsen sind.

2. Bei dem Kupferoxydulgleichrichter liegt der Ort der nichtlinearen Widerstände, die die Richtwirkung bedingen, in der Verwachsungsebene von Cu und  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; hier gehören bestimmte Kupferatome einerseits zum Metall andererseits zum Oxydgitter; aus dieser Nachbarschaft ergeben sich wahrscheinlich Anomalien für die möglichen Energiezustände der Leitfähigkeitselektronen (Elektronenbänder).

Untersuchungen über die Kristallographie des Systems Cu— $\text{Cu}_2\text{O}$  bilden die Voraussetzung für die Messung des Gleichrichtereffekts an einkristallinen Proben, die vielleicht eine Klärung der bisher noch immer umstrittenen Wirkungsweise von Sperrschichtgleichrichtern bringen können; bisher wurden stets Gleichrichter aus polykristallinem Material mit einem Gemisch aller möglichen Gitterverknüpfungen untersucht.

Mehrere Arbeiten (Zusammenfassung s.<sup>1)</sup>) hatten sich bereits mit der Orientierung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Cu beschäftigt. In einigen Untersuchungen wurden die Cu-Einkristalle in der unregelmäßigen Gestalt verwendet, wie sie entstanden waren. In anderen Fällen ging man von Kristallen mit angeschliffenen rationalen Flächen aus. Praktisch aber interessiert — besonders im Hinblick auf den Gleichrichter — das Verhalten aller möglichen Netzebenen des Kupfergitters ohne Bevorzugung solcher von niedriger Indizierung. So herrschen etwa, wie im Weiteren gezeigt wird, auf der Würfelfläche, die als kristallographische Hauptebene gern von vornherein besonders ins Auge gefaßt wird, durchaus nicht die einfachsten und klarsten Verhältnisse.

Deshalb begann der Verfasser 1944 mit Oxydationsversuchen an Kupfer-Einkristallkugeln, über die bereits berichtet worden ist<sup>1)</sup>. Nur so läßt sich erreichen, daß alle kristallographischen Flächen des Kristalls gleichmäßig dem chemischen Angriff dargeboten werden<sup>2)</sup> und Ausgangspunkte des Oxydwachstums bilden. Auf den Kugeloberflächen der Cu-Einkristalle wurden durch verschiedene chemische Ätzmittel zwei verschiedene Feinmodellierungen vorgegeben. Die Oxydationen erfolgten bei etwa 1000° C an Luft.

Es fand sich, daß die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten die Cu-Kugeln in regelmäßig begrenzten, einkristallinen Bereichen bedeckten. Ihre Anordnung hing eindeutig von der

<sup>1)</sup> E. Menzel, Z. anorg. Chem. **256**, 49 (1948); Nachr. d. Akad. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1946, S. 91.

<sup>2)</sup> W. Kossel, Ann. Physik **33**, 651 (1938); Die Chemie **56**, 33 (1943).

an-

ng,  
eit.  
rch.

nem

eier  
rall-  
ene  
ader

der-  
und  
eits  
ma-  
nen-

die  
ben,  
reise  
hter  
töp-

rien-  
Cu-  
ren.  
chen  
er -  
gung  
zeigt  
orn-  
klar-

ofer-  
hen,  
chen  
den.  
sche  
onen

zten,  
der

ngen,

Ma  
den  
sch  
suc  
ein  
gek

wer  
auf  
Ges  
beie  
sch  
nen  
ein  
zele  
bes  
mul  
Die

mes  
ged  
Sch

(Qu  
Küh

2  
tiert  
verf  
voll  
als s  
Kug

wach  
kuge  
Eige  
mac

A  
in 1)  
disul  
Wäh  
leuch  
„Gla  
die  
para  
dort  
eina

A

Modellierung der Cu-Oberfläche vor der Oxydation ab; ein Punkt, auf den in den älteren Arbeiten kaum geachtet worden war. Die Orientierung der Oxydulschichten wurden mit optischen Methoden und Röntgen-Schwenkaufnahmen untersucht. Bei letzteren fehlten infolge der flächenhaften Anordnung der Proben stets einige an sich mögliche Reflexe, dies wurde mit einem analytischen Verfahren aufgeklärt.

Diese Ergebnisse zeigten bereits, daß eine vollständigere Untersuchung lohnend werde. Diese hatte unter anderem dem Einfluß weiterer chemischer Vorätzungen auf die entstehenden  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite und der dieser Erscheinung innewohnenden Gesetzmäßigkeit zu gelten. Häufiges Abplatzen der gebildeten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten beim Abkühlen der Kugeln hatte in den ersten Versuchen oft gestört und mußte schon für die geplanten Gleichrichtermessungen ausgeschaltet werden. Oxydationen mit definierten Sauerstoffmengen bei bestimmten Temperaturen versprachen einen Fortschritt gegenüber der bisherigen, einfach an Luft ablaufenden, im einzelnen unkontrollierbaren Reaktion beim Aufheizen der Cu-Kristalle. Innerhalb bestimmter einheitlicher Oxydul-Kristallite hatten sich merkwürdige Verformungen gezeigt, die ebenfalls zu einer eingehenden Untersuchung herausforderten. Diesen und weiteren Fragen ist die vorliegende Arbeit gewidmet.

### Untersuchungsmethoden

1. Es wurden mehrere Einkristallkugeln und Kugelabschnitte mit Durchmessern von 10 bis 25 mm benutzt. Die Kugeln wurden aus Einkristall-Zylindern gedreht, die zum Teil von Siemens nach dem Verfahren von Hausser und Scholz<sup>2)</sup> hergestellt worden waren, z. T. hatten sie anderen Ursprung.

Die Temperungen und Oxydationen erfolgten in einem Hochvakuum-Ofen (Quarzrohr, von außen geheizt; Hg-Diffusionspumpe und  $\text{CO}_2$ -Schnee-Alkohol-Kühlung).

2. Wie in <sup>1)</sup> dienten auch jetzt optische Beobachtungen zu einer ersten Orientierung über die Beschaffenheit der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten. Durch das neue Oxydationsverfahren (s. u.) konnte die schwarze CuO-Schicht an der Oberfläche des Oxyduls vollständig vermieden werden. Die Kristallitgrenzen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  hoben sich deutlich als schmale matte Bänder von dem blank-roten Untergrund der frisch oxydierten Kugeln ab.

Da die Kristallographie der Kupferunterlage die Orientierung des darauf gewachsenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  beeinflusst, herrschen an gleichwertigen Punkten der Kupferkugel gleiche Verhältnisse, die Anordnung des Oxyduls hat die gleichen Symmetrieeigenschaften wie das darunterliegende Kupfer. Kristallitgrenzen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  machen eindeutige Aussagen über die darunterliegenden Kupfer-Pole und Zonen.

Als kristallographisches Ätzmittel für das  $\text{Cu}_2\text{O}$  bewährte sich neben dem schon in <sup>1)</sup> gebrauchten KCN (und NaCN) eine 10proz. Lösung von Ammoniumperoxydisulfat. Alle Ätzmittel sollten möglichst schon gebraucht sein, also Kupfer enthalten. Während der Ätzungen wurde das  $\text{Cu}_2\text{O}$  in bestimmter Weise modelliert. Bei Beleuchtung der ganzen Kugel mit parallelem Licht zeichnen sich auf den Schichten „Glanzbereiche“<sup>2)</sup> ab, die sich mit der Stellung der Kugel ändern; dadurch wird die Verschiedenheit der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite stark betont. Andererseits gibt ein feiner paralleler Lichtstrahl, der auf eine Stelle des Kristalls fällt, Auskunft über die dort ausgebildeten Flächen, indem er von ihnen in verschiedene Richtungen auseinander reflektiert wird (Methode der Lichtfiguren<sup>3)</sup>). Verwendet man ein

<sup>2)</sup> K. W. Hausser, P. Scholz, Wiss. Veröff. Siemens Konzern V, 3, 144 (1927).

Lichtbündel von größerem Durchmesser, so beteiligt sich ein größerer Bereich des Kristalls an dem nun entstehenden Reflektogramm: die Erscheinung wird jetzt mehr summarisch, aber viel lichtstärker. KCN- und Persulfat-Ätzung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  geben charakteristische Reflektogramme, aus deren Symmetrie auf den beleuchteten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pol geschlossen werden kann.

3. Untersuchungen mit Röntgenstrahlen erhärten die Aussagen der Reflektogramme, sie sind darüber hinaus noch für die Beurteilung von kleinen Kristalliten notwendig, die keine Reflektogramme geben können. Hier bewährt sich weiter das in <sup>1)</sup> beschriebene Drehkristallverfahren mit Hilfe einer gewöhnlichen Debye-Scherrer-Kammer von 2,86 cm Filmradius. Gefilterte  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung traf nach dem Passieren von Blenden auf den Kristall, der um diesen Auftreffpunkt drehbar war (Abb. 1). Der zu untersuchende  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Fleck wurde vor der Aufnahme mit Nitrozellulose-Lack abgedeckt und in seiner Umgebung das

Oxydul mit Ammoniumpersulfat fortgelöst. So wurde das Mitwirken von fremden  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalliten vermieden, andererseits gaben die brillanten Lichtfiguren bzw. Reflektogramme des Kupfers nach dieser Ätzung<sup>4)</sup> eine gute Hilfe beim Justieren des Kristalls in der Kammer.

4. Im Gegensatz zu den üblichen Drehkristallaufnahmen, bei denen der Primärstrahl eine feine Kristallnadel ganz umspült, kommt es hier bei der Reflexion an einem massiven Kristall vor, daß der reflektierte Strahl infolge seiner Richtung den Kristallkörper nicht verlassen kann, der entsprechende Reflex fehlt dann in der Aufnahme. Eine ausführliche Diskussion dieser „geometrisch verbotenen Reflexe“ und ihre Berechnung wurde in <sup>1)</sup> gegeben.

Noch einfacher und allgemeiner lassen sie sich — besonders auch für höhere Schichtlinien — mit Hilfe einer durch das reziproke Gitter schwenkenden Ewald-Kugel diskutieren.

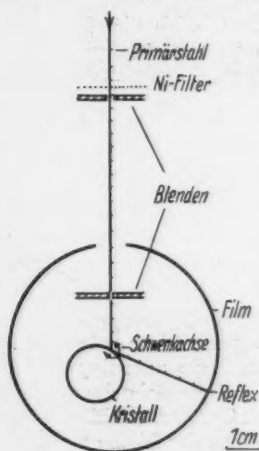


Abb. 1. Drehkristallverfahren

### Modellierung der Einkristalloberfläche durch hohe Temperaturen

In der Arbeit<sup>1)</sup> hatte sich gezeigt, daß das auf Cu-Einkristallen aufgewachsene  $\text{Cu}_2\text{O}$  in seiner Orientierung zum Mutterkuper von dessen Oberflächenmodellierung abhing; deshalb mußte in einer vollständigen Behandlung des Oxydationsvorganges zunächst untersucht werden, wie weit die Kupfermodellierung, die durch chemisches Ätzen bei der Oxydation vorgegeben werden soll, über die steigende Temperatur erhalten bleibt.

Es ergibt sich, daß etwa ein Persulfat-Ätzbild nach dem Aufheizen des Kristalls im Hochvakuum bis 700° C und nachfolgendem Abkühlen im Hochvakuum nicht mehr bestehen geblieben ist. Man erkennt zwar noch eine Andeutung des vorher so eindrucksvollen (110)-Glanzbereichs<sup>4)</sup>, auch sind die charakteristischen Rahmen

<sup>4)</sup> G. Tammann, F. Sartorius, Z. anorg. allg. Chem. 175, 97 (1928); G. Tammann, A. Botschwar, Z. anorg. allg. Chem. 175, 121 (1928).

um (001) noch erhalten geblieben, aber daneben tritt als neue Erscheinung in unscharf begrenzten Bereichen der Glanz der Oktaederpole.

Wird der mit Persulfat vorgeätzte Kristall im Hochvakuum einige Minuten lang auf 1000 bis 1030° C erhitzt und dann wieder abgekühlt, so hat sich jede Spur der vorhergegangenen fein gegliederten Ätzung verloren; die Einkristallkugel leuchtet jetzt an allen Würfel- und Oktaederpolen des Kupfers auf.

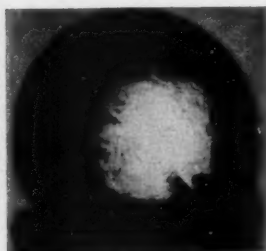


Abb. 2. Cu (001)-Glanz

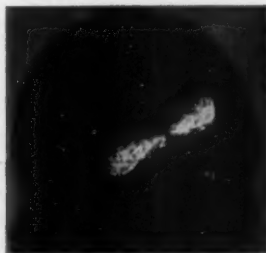


Abb. 3. Speicheneffekt nahe an Cu (001)

Die aufleuchtende Fläche ist im ersten Falle ein Quadrat mit Ecken bei etwa (120) (Abb. 2). Wird der Kristall wenig gedreht, so zieht sich die glänzende Fläche zu einem leuchtenden Streifen zusammen, der durch den Würfelpol und das virtuelle Bild der Lichtquelle geht (Abb. 3); dieser Streifen dreht sich wie eine Speiche

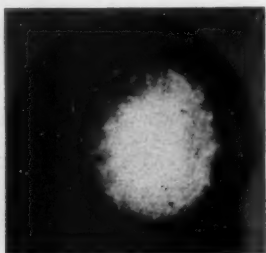


Abb. 4. Cu (111)-Glanz



Abb. 5. Speichen bei Cu (110)

um den Pol, wenn die Kugelstellung etwas verändert wird. Die Bilder zeigen außerdem noch helle Flächendiagonal-Zonen, das sind Speichen, die zu den benachbarten Oktaederpolen gehören.

Im Licht der Oktaederpole leuchten große Dreiecke mit Ecken bei etwa (110) (Abb. 4). Hier zeigt sich der gleiche Speicheneffekt wie bei den Würfelpolen.

Die Gegend der Rhombendodekaeder-Pole bietet nichts Interessantes, hier sind nur die Speichen zu den benachbarten Würfel- und Oktaederpolen sichtbar (Abb. 5).

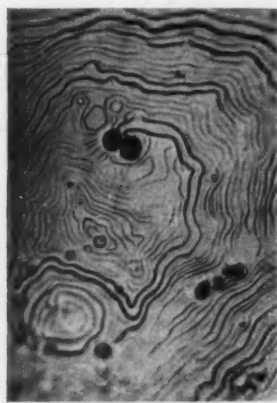
Reflektiert man nach der Methode der Lichtfiguren<sup>2)</sup> paralleles Licht an der Kugel, so geben Würfel- und Oktaederpole in allen Stellungen scharfe Reflexe;

diese sind Drehpunkte von Speichensystemen, die stets durch den Mittelpunkt des Lichtfigurenbildes gehen (Abb. 6), bei veränderter Kugelstellung wandern die Speichen mit dem Pol-Reflex. Die Speichenerscheinungen legen eine Vermutung über die Oberflächenstruktur der Einkristalle nahe: Es liegen in der Umgebung der bezeichneten Pole nur die genannten Netzebenen frei. Beim kubisch-flächenzentrierten Kupfer ist dies die am dichtesten mit Atomen besetzte Netzebene (111) und die ihr in der Besetzungszahl folgende (001). Die Cu-Atome suchen Lagen minimaler Energie auf. Der Kristall ist bestrebt, sich aus der Kugelform in ein Kubooktaeder zu verwandeln.

Diese Modellierung paßt sich der im großen gegebenen Kugelgestalt so an, daß die einzelnen Netzebenen die Form von Kreisterrassen annehmen; dabei muß die Breite der einzelnen Stufen mindestens die Größe der Lichtwellenlängen er-



Abb. 6. Speichenreflektogramm

Abb. 7. Kreisterrassen bei (111)  
580-fach

reichen, weil sonst nicht so scharfe Reflexe zu erwarten wären. Das bedeutet, daß für die Kantenbildung merkwürdigerweise keine bestimmten Gittergeraden bevorzugt sind. Als Modell für diese Vorstellung dient ein auf der Drehbank mit Schmirgelpapier hergestelltes Kreisgitter auf einer Glasplatte<sup>5)</sup>.

Mikroskopische Beobachtung bestätigt diese Struktur unmittelbar. Abb. 7 zeigt das Aussehen eines Oktaederpols; die Terrassenränder passen sich als Niveaulinien jeder örtlichen Störung der Kugelgestalt an. In Grenzgebieten des Glanzes zweier verschiedener Pole sieht man beide Terrassensysteme nebeneinander. Die Würfelpole sehen ebenso aus wie die Oktaederpole. Merkwürdig sind in allen Aufnahmen die betonten Doppelstufen neben einer Anzahl von weniger hervortretenden Terrassen. Bei dieser Kugel von 11 mm Durchmesser waren Terrassenbreiten bis zu  $1\ \mu$  hinunter erkennbar.

Neben der Persulfat-Vorätzung ergab auch eine Vorbehandlung mit  $\text{CuCl}_2$  die gleiche Hochtemperaturmodellierung.  $\text{CuCl}_2$  gibt der Kupferoberfläche ein

<sup>5)</sup> W. Kossel, Z. Naturforschung **3a**, 496 (1948).

sandig-rauhes Aussehen<sup>4)</sup>, hier sind ohne Bevorzugung alle möglichen Netzebenen freigelegt.

Qualitativ gleich, aber doch etwas anders sieht bei dem gleichen Kupferkristall die Hochtemperaturmodellierung nach Blankbeize-Vorätzung (konzentrierte  $\text{HNO}_3$  + Spur  $\text{FeCl}_3$ <sup>4)</sup> oder elektrolytischer Politur<sup>4)</sup> aus. Auch hier glänzen große Bereiche um (001) und (111) im Lichte der Pole auf, wieder zeigen sich Speichen-effekte. Dennoch wirkt jetzt die ganze Erscheinung zarter als nach Persulfat-Vorätzung. Abb. 8 gibt eine Mikroaufnahme dieser Modellierung: die Terrassenstufen laufen jetzt nicht mehr in einem Zuge durch wie in Abb. 7, sondern sie brechen nach kurzen Strecken immer wieder ab. Es sind deutlich kräftige, längere und schwächere, kürzere Stufen zu unterscheiden. Die kleinste beobachtete Stufenbreite beträgt etwa  $2\mu$ .

Werden, um einen möglichst unmittelbaren Vergleich vor sich zu haben, auf einer Kristallkugel nebeneinander zwei verschiedene Ätzungen vorgegeben, etwa mit Persulfat und Blankbeize, so zeigt jedes Gebiet nach einer kurzen Hochtemperatur-Behandlung (etwa 5 Min.) noch den eigentümlichen Charakter der beschriebenen Modellierung. Nach einer längeren Temperung (etwa 30 Min.) ist die Grenze der Vorätzung nicht mehr wahrzunehmen, beide Gebiete haben jetzt ihr oben beschriebenes typisches Aussehen verloren zugunsten einer mittleren Brillanz des (001)- und (111)-Glanzes.

Die stark zerklüfteten Oberflächen der Persulfat-Vorätzung scheinen bei der hohen Temperatur die Cu-Atome leichter aus dem Kristallverband freizugeben, als die sehr glatten Oberflächen, die sich nach Blankbeize bilden. Diese befreiten Atome sind auf der Kristalloberfläche gut beweglich, sie schließen sich bei sinkender Temperatur wieder an das Kristallgitter an und bilden die beiden Arten von Netzebenen mit dichtester Atombesetzung. Die Versuche mit den beiden verschiedenen Vorätzungen auf einer Kugel zeigen, daß die Diffusionswege der Atome sich über viele Millimeter erstrecken können.

Das Auftreten der beschriebenen Modellierung ist nicht an das Hochvakuum gebunden. In einer Argonatmosphäre von 600 Torr erhält man die gleichen Bilder, vielleicht mit etwas geringerer Brillanz. Die Atome vollziehen also eine echte Oberflächendiffusion. Im Hochvakuum dampft nachweislich etwas von den Kupferkugeln ab. Man muß hier damit rechnen, daß der Transport der Kupferatome zum Teil auch über die Gasphase erfolgt.

Die Einkristallkugeln zeigten die beschriebene Erscheinung stets mit gleicher Brillanz. Bei verschiedenen Einkristallen ergaben sich bei sonst gleichen Verhältnissen deutliche Unterschiede in der Brillanz. In zwei Fällen waren die Glanzerscheinungen auf Oktaeder- und Würfelpolen nur schwach. Stets ging jedoch die Oberflächenmodellierung der chemischen Vorätzung verloren.

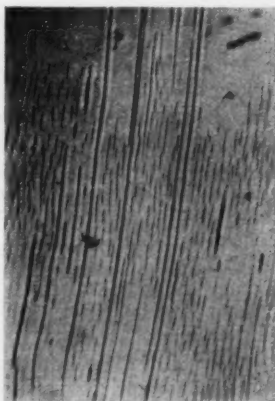


Abb. 8. Terrassenstufen  
580-fach

<sup>4)</sup> P. A. Jaquet, Nature **135**, 1076 (1935).

Die Ausbildung von (111)- und (001)-Flächen bei der Hochtemperaturbehandlung und die damit verbundene Terrassenstruktur auf den Einkristallen kann in Beziehung gesetzt werden zu der von L. Graf beobachteten Lamellenstruktur<sup>7)</sup> an der Oberfläche von erstarrten Kupferschmelzen. Das oben beschriebene reproduzierbare verschiedene Verhalten verschiedener Kristallindividuen ist wohl ein Anzeichen dafür, daß diese Oberflächenmodellierung von einer dem Kristall innewohnenden Struktur beeinflusst wird. Die Versuche zu dieser Frage müssen noch weiter fortgesetzt werden.

### Das Oxydationsverfahren

Wenn der Einfluß der chemischen Vorätzung auf die kristallographische Verknüpfung von Cu und  $\text{Cu}_2\text{O}$  untersucht werden soll, muß nach dem Vorhergehenden die Oxydation bei einer Temperatur beginnen, bei der die vorgegebene Modellierung noch nicht verändert ist. Um reproduzierbare Verhältnisse zu erhalten, wurden die chemisch vorgeätzten Einkristalle im Hochvakuum etwa auf  $450^\circ\text{C}$  erhitzt; bei dieser Temperatur wurde mit einem Luftdruck von 20 Torr die Oxydation eingeleitet (Keimlegung). Es erwies sich als günstig, einen so geringen Luftdruck anzuwenden, da bei größerem Druck in diesem Temperaturgebiet neben  $\text{Cu}_2\text{O}$  auch  $\text{CuO}$  entsteht.

Nach etwa 15 Minuten wurde die Oxydation unterbrochen und die Kristalle im Vakuum weiter aufgeheizt. Die so entstandenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten zeigten lebhafte Anlauffarben z. T. in der Symmetrie des Kupferkristalls, sie verhinderten sicher das Auftreten der Hochtemperaturmodellierung des darunter liegenden Kupfers.

Bei etwa  $950^\circ\text{C}$  und 100 Torr Luftdruck wuchsen die Oxydschichten in 5 Minuten zu einer für die Untersuchung und auch für Gleichrichtermessungen brauchbaren Dicke von einigen hundertel Millimeter, sie waren dünner als die in <sup>1)</sup> erzielten. Die Abkühlung der Proben erfolgte wieder im Hochvakuum.

So wurde jede  $\text{CuO}$ -Bildung vermieden, die Kristalle zeigten nach Herausnahme aus dem Ofen die schöne rote Farbe des  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Nach Oxydation und Abkühlen an atmosphärischer Luft sind die Kupferkristalle oberflächlich von einer dünnen schwarzen  $\text{CuO}$ -Schicht bedeckt;  $\text{CuO}$ -Einschlüsse und größere Dicke der Oxydschicht stört die Haftfähigkeit der einkristallinen Schichten auf dem Mutterkuper empfindlich.

### Verschiedene Erscheinungen an den Oxydschichten

Bei Schichtdicken unter  $\frac{1}{100}$  mm (geringerer Luftdruck bei der Oxydation) kam es vor, daß die Oberfläche des roten  $\text{Cu}_2\text{O}$  noch das Relief der Kupferätzung trug: Die Schichten zeigten vor der KCN-Behandlung die etwa für eine Kupfer-Persulfat-Ätzung charakteristischen Bilder in weißer Farbe. Andererseits waren nach dem Abätzen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit KCN auf der Kupferunterlage noch Spuren dieser Modellierung merklich. Das Oxydul hatte sich also parallel in den Cu-Kristall hineingefressen.

Daneben trat auf der Cu-Unterlage oft noch eine andere Erscheinung auf: In der Gegend des Kupferpols (113) hatten die zu diesem Pole gehörigen Netzebenen die Grenze zwischen Kupfer und Oxydul gebildet; sie paßten sich in Kreis-

<sup>7)</sup> L. Graf, Z. Elektrochem. 48, 181 (1942).

terrassendurch, des Oxidationsdieser

Das neue Oxydvermeinscheinungspols<sup>1)</sup>, sondern platziert mit der Temperatur von Cu

Kupfer-Cu-Einkristall-Betrachtung der Kristallschichten In vollständig Beweis

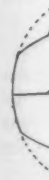


Abb.

sich Winkel bei v sind

In parallelen Diagramm (111) Würfel (111)

terrassen der Kugelfläche an. Diese Ebenen machten sich durch das  $\text{Cu}_2\text{O}$  hindurch, das hier als Filter wirkte, in roten Lichtreflexen bemerkbar; nach Abätzen des Oxyduls zeigten sie starken weißen Glanz. Bei dickeren  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten trat diese Erscheinung nicht mehr auf.

Das stellenweise Abplatzen der gebildeten Oxydulschichten wurde durch das neue Oxydationsverfahren wesentlich eingeschränkt, es ließ sich aber oft nicht ganz vermeiden. Die dadurch freigelegten Kupferflecke zeigten nach kurzer, augenscheinlich nur als Reinigung aufzufassender KCN-Ätzung den Glanz des Oktaederpols<sup>1)</sup>, hier traten also (111)-Netzebenen zutage. Diese Erscheinung konnte besonders deutlich nach Oxydation in reinem Sauerstoff gezeigt werden, denn jetzt platzte das Oxyd fast vollständig ab. Diese Modellierung des Kupfers hat nichts mit der Hochtemperaturmodellierung zu tun, sie entstand schon bei Oxydationstemperaturen von 600° C, anscheinend steht sie in Beziehung mit dem Auftreten von  $\text{CuO}$ .

## $\text{Cu}_2\text{O}$ nach verschiedenen Vorätzungen

### 1. Vorätzung: Blankbeize

Konzentrierte Salpetersäure mit einem geringen Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  gibt einer  $\text{Cu}$ -Einkristallkugel nach der Ätzung ein metallisch-blankes Aussehen. Genauere Betrachtung läßt jedoch einiges Detail erkennen<sup>8)</sup>. Abb. 9 zeigt die Anordnung der Kristallitgrenzen auf einer nach Blankbeize-Vorätzung gewachsenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht in stereographischer Projektion.

In den kleinen Feldern über den Dodekaederpolen des Kupfers saß das  $\text{Cu}_2\text{O}$  völlig parallel auf der Unterlage, es hat sich ein  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110)-Pol ausgebildet. Der Beweis dazu erfolgte in <sup>1)</sup> mit Lichtfiguren und Röntgenaufnahmen: Es schnitten

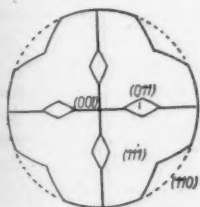


Abb. 9.  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach Blankbeize-Vorätzung

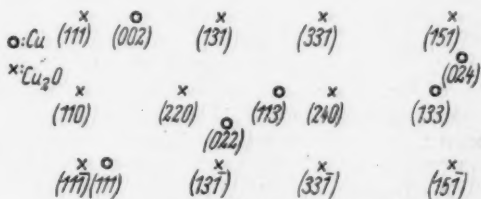


Abb. 10.  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110) [001] auf  $\text{Cu}$  (113) [332]

sich eine Würfelkanten- und eine Flächendiagonal-Zone des  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter rechtem Winkel über den entsprechenden Zonen des Kupfers. Diese Felder schwankten bei verschiedenen Präparaten in ihrer Ausdehnung, denn die Ätzungen des Kupfers sind in Einzelheiten nie völlig reproduzierbar.

In den großen Feldern um die Oktaederpole des Kupfers herrschte „antiparallele“ Orientierung des Oxyduls. Wie in <sup>1)</sup> gezeigt wurde, verliefen die Flächen- Diagonal-Zonen von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}$  übereinander: auf  $\text{Cu}$  (111) hatte sich  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) ausgebildet. Wenn man sich von hier auf dem Kupfer in Richtung zum Würfelpol hin bewegte, gelangte man aber auf dem  $\text{Cu}_2\text{O}$  in etwa 30° Abstand von (111) zu einem Dodekaederpol. Dieser Winkel, beobachtet mit Hilfe der Reflektio-

<sup>8)</sup> J. Lochte-Holtgreven, Danziger Diplomarbeit 1944.

gramme, variierte etwas bei verschiedenen Präparaten<sup>1)</sup>. Weitere Untersuchungen zeigten den Winkel von  $30^\circ$  mit größerer Schärfe, er entspricht recht genau einem Cu (113)-Pol unterhalb  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110). Die Schwenkaufnahme (Abb. 10) bestätigt diesen Befund: Der Primärstrahl fiel auf die Ursprungsstelle des  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110)-Reflektogramms. Als Drehzone war die Senkrechte zur Flächendiagonal-Zone eingestellt. Die Aufnahme zeigt die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Reflexe einer Würfelkanten-Drehzone. Das  $\text{Cu}_2\text{O}$  war hier so dünn, daß auch die Kupferreflexe der Unterlage vollzählig erschienen. (113) und (133) im Äquator der Aufnahme geben [332] als Drehzone des Kupfers an; die Cu-Reflexe außerhalb des Äquators wurden nach dem unten beschriebenen Verfahren indiziert.

Wie oben erwähnt, lag zwischen  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) und (110) ein Winkel von  $30^\circ$ ; die Geometrie des kubischen Gitters verlangt aber  $35,2^\circ$  zwischen diesen Polen. Die Struktur des als antiparallel bezeichneten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalliten war also irgendwie gestört. Schwenkaufnahmen gaben dazu weiteres Material. Da je ein Paar [110]-

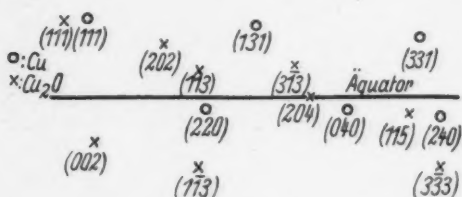


Abb. 11.  $\text{Cu}_2\text{O}$  (114) auf Cu (110)

Zonen beider Gitter übereinander lagen, mußte nur untersucht werden, welche  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pole dieser Zone sich über bestimmten Cu-Polen befanden.

Abb. 11 gibt ein Beispiel dazu. Der Primärstrahl fiel in die Nähe von Cu (110). (Der Bereich des parallel orientierten  $\text{Cu}_2\text{O}$  war bei diesem Präparat besonders schmal

ausgefallen.) Die Drehzone lag senkrecht zu  $[1\bar{1}0]$ . Zunächst mußte der Äquator der Aufnahme gesucht werden, da er nicht durch bestimmte Reflexe eindeutig gegeben war. Es wurden beide Hälften des symmetrischen Schwenkdiagramms aufgenommen. (Abb. 11 zeigt nur die eine Hälfte.) Die Verbindungslinien zwischen symmetrischen Reflexen legten die Richtung des Äquators fest. Nun wurde etwa in der Mitte der Aufnahme ein Äquator willkürlich angenommen. Die Abstände  $a$  der Reflexe Cu (111), (331), (220) von diesem Äquator bestimmten den Winkel  $\alpha$  ( $\tan \alpha = a/r$ ,  $r$  = Kammerradius = 2,86 cm), um die der reflektierte Röntgenstrahl jeweils aus der Äquatorebene abgelenkt war. Hieraus wurde der Abstand  $\varphi$  der reflektierenden Netzebenenschar von der Drehzone (Äquator) errechnet  $\sin \varphi = \frac{\sin \alpha}{2 \sin \theta}$  ( $\theta$  = Bragg'scher Winkel des Reflexes). Die ausgewählten Cu-Reflexe gehören alle zu der Cu  $[110]$ -Zone, die senkrecht zum Äquator lag; so konnte aus der Summe der  $\varphi$  der Winkelabstand der Netzebenen Cu (111), (331), (110) voneinander berechnet werden. Das kubische Gitter schreibt für diese Winkel bestimmte Werte vor. Die Lage des willkürlich in der Aufnahme angenommenen Äquators wurde nun solange systematisch verändert, bis diese Winkel richtig herauskamen. Gleichzeitig war damit die Lage der Drehzone für das Kupfergitter bekannt.

Da der Mittelpunkt der Kristallkugel in der Ebene des einfallenden Röntgenstrahls senkrecht zur Schwenkachse lag, war der Schnittpunkt der Drehzone mit  $[1\bar{1}0]$  identisch mit dem Pol der Kupferkugel, auf den der Röntgenstrahl auffiel.

Von dem jetzt bekannten Äquator der Aufnahme wurden die Abstände  $a$  nach den Reflexen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  gemessen (Genauigkeit  $= \frac{1}{2}$  mm); daraus ergaben sich die Winkelabstände der entsprechenden Netzebenen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  vom Äquator. Für die Netzebenen der  $\text{Cu}_2\text{O}$  [110]-Zone konnten wieder aus den  $\varphi$ -Winkeln die Neigungen der Ebenen gegeneinander berechnet werden. Der Vergleich mit den Soll-Werten dieser Neigungen ergab einen Anhalt über die Genauigkeiten der Methode; diese liegt bei  $1^\circ$ .

Die Indizierung der Netzebenen, die nicht der [110]-Zone angehören, geschah mit Hilfe eines Kugelmodells, auf dem Winkel mit der Genauigkeit von  $\frac{1}{2}^\circ$  abgegriffen werden konnten. Abb. 12 zeigt die Lage aller an der Aufnahme beteiligten Netzebenen auf der Lagenkugel in stereographischer Projektion. Die Aufnahme besagt, daß auf dem Pol der Kugelfläche in der Winkelentfernung  $\beta = -31,9^\circ$  vom Oktaederpol des Kupfers das  $\text{Cu}_2\text{O}$  dergestalt aufgewachsen ist, daß seine Oberfläche mit seiner (111)-Netzebene den Winkel  $\gamma = 36,1^\circ$  bildet. Das  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gitter an dieser Stelle ist also keine strenge Fort-

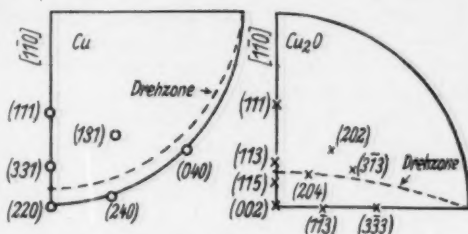
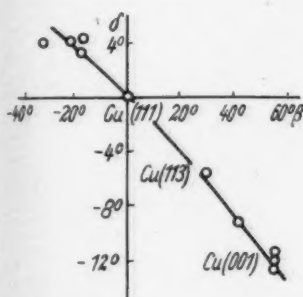
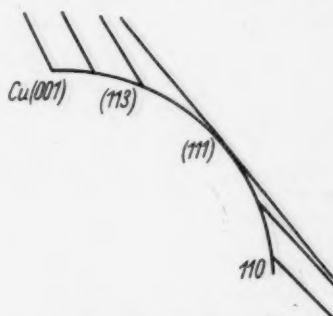


Abb. 12. Lage der Netzebenen zu Abb. 18

Abb. 13. Verkantungen im antiparallelen  $\text{Cu}_2\text{O}$ Abb. 14.  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111)-Netzebenen im antiparallelen  $\text{Cu}_2\text{O}$ 

setzung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf dem Cu (111)-Pol, denn die (111)-Netzebenen der beiden Oxydflücke haben einen Richtungsunterschied von  $\beta + \gamma = \delta = 4,2^\circ$ .

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden weitere Aufnahmen an mehreren Präparaten von verschiedenen Gegenden des antiparallel orientierten  $\text{Cu}_2\text{O}$  gemacht. Dabei ergab sich insbesondere, daß über dem Würfelpol des Kupfers stets ein dem (111) benachbarter Pol des  $\text{Cu}_2\text{O}$  lag, er ließ sich etwa mit (665) oder (12, 12, 11) indizieren. Abb. 13 gibt das Ergebnis aller Aufnahmen in einer graphischen Darstellung. Als Abszisse ist die Winkelentfernung  $\beta$  des betrachteten Kupferpols von Cu (111) aufgetragen. Die Ordinate gibt die Richtungsabweichung

chung  $\delta$  der (111)-Netzebenen im  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf diesen Polen gegen die gleichen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Netzebenen auf dem Oktaederpol des Kupfers an.

Der als antiparallel bezeichnete Kristallbereich ist also kein ungestörter Einkristall; er besteht entweder aus kleinen Kristallblöcken, die in stetigem Gang gegeneinander gekippt sind, oder er besitzt eine systematische Gitterverbiegung. Nur die Richtung einer Flächendiagonal-Kette bleibt ungestört. Abb. 14 stellt einen Schnitt durch die Kupferkugel dar; es ist ein Quadrant der Cu [110]-Zone gezeichnet, er reicht von Cu (001) bis Cu (110). Das  $\text{Cu}_2\text{O}$  darauf ist angedeutet durch die Spur der  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111)-Netzebenen, die senkrecht auf der Zeichenebene stehen, die Verkantung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  wird dadurch deutlich sichtbar.

Bei dickeren  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten könnten diese „gekrümmten Netzebenen“ verwendet werden, um Röntgenstrahlen zu fokussieren.

## 2. Vorätzung: Elektrolytische Politur

Eine fein geschmirgelte Einkristall-Halbkugel wurde in Orthophosphorsäure (spez. Gew. 1,36) elektrolytisch poliert<sup>\*)</sup>. Als Kathode diente eine Halbkugelschale aus Kupfer. Die Oberfläche des Einkristalls war danach völlig blank. Nach Kranert, Leise, Raether<sup>\*)</sup> wird durch diese Behandlung jegliche Modellierung vermieden, die Oberfläche ist nur sehr flach gewellt. Nach der Oxydation entsteht hier eine Anordnung des  $\text{Cu}_2\text{O}$ , die mit den Verhältnissen nach Blankbeize-Vorätzung völlig übereinstimmt. Paralleler Aufwuchs zeigte sich wieder in kleinen Feldern über den Dodekaederpolen des Kupfers, dort, wo Cu (110)-Netzebenen oder ihre engen Nachbarn die Kristalloberfläche gebildet hatten. In den übrigen Bereichen wurde antiparallele Orientierung beobachtet.

## 3. Vorätzung: Kupferchlorid

Wässrige Lösung von  $\text{CuCl}_2$  (etwa 10%) greift eine blank gebeizte Cu-Einkristallkugel sehr rasch an. Die Oberfläche bekommt ein sandig-mattes Aussehen, es tritt keine Zeichnung hervor. Nach sehr kurzer Ätzung kann man durch vorsichtiges Wischen einen bräunlichen Belag entfernen, dadurch treten um die Würfelpole der Kugel blanke Flecke hervor; nach längerem Angriff ist dies nicht mehr möglich. Tammann und Sartorius beschreiben diese Ätzung<sup>\*)</sup> und sagen, die Kugel sei hier mit kleinen Kupferpartikeln bedeckt. Man muß wohl annehmen, daß diese Modellierung einem Gebirge gleicht, wo auf kleinem Bereich alle denkbaren Neigungen der Oberfläche auftreten können. Man hat hier gewissermaßen das Gegenteil der Blankbeize vor sich.

Kurzes Eintauchen der geätzten Kugel in eine KCN-Lösung ließ die zuerst ockerfarbene Kugel heller werden; ein Zeichen, daß bei der  $\text{CuCl}_2$ -Ätzung durch gelösten Sauerstoff Oxydbildung auftritt. Diese Kugeln zeigten auch an Luft in wenigen Tagen besonders starke Anlauferscheinungen.

Oxydationen nach dieser Vorätzung ( $\text{CuCl}_2$  mit nachfolgender KCN-Reinigung) ergaben  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten, die denen nach Blankbeize erhaltenen sehr ähnlich waren. Die parallel orientierten kleinen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite über Cu (110) schwankten — auch an einem Präparat — stark in ihrer Größe, z. T. fehlten sie ganz. Die antiparallelen Kristallite wurden mit Lichtfiguren und Röntgenaufnahmen über Cu (111) und (113) untersucht, sie zeigten den gleichen Aufbau wie nach Blankbeize-Vorätzung.

<sup>\*)</sup> W. Kranert, K. H. Leise, H. Raether, Z. Physik **122**, 248 (1944).

#### 4. Vorätzung: Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak

Eine oft in der Metallographie gebrauchte Kupferätzung ergibt sich aus dem Zusammenwirken von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$ . Entweder taucht man die Kristalle abwechselnd in beide Lösungen ein, oder man ätzt mit einer Mischung aus beiden. Es bilden sich breite, matte Gebiete über den Dodekaederpolen, sie reichen bis zu den Würfelpolen und lassen nur schmale Dreiecke über der Umgebung der Oktaederpole blank; die Größe dieser Dreiecke wechselt mit der verwendeten Konzentration. Die matten Gebiete leuchten je nach Ausfall der Ätzung im Licht von etwa (001), (111), (110), (112), (221).

Oxydationen auf dieser Vorätzung ergaben  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten, die wieder denen nach Blankbeize sehr ähnlich sahen. In zwei Fällen fehlte bei den Vorätzungen jeder Glanz der (110). Die Umgebung dieser Pole erschien im darauffallenden Licht besonders dunkel, es waren also keine (110)-Netzebenen herausmodelliert. Die darauf gewonnenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten bestanden nur aus antiparallel orientierten Kristalliten. Kristallitgrenze längs Cu [100] liefen auch über die Dodekaederpole des Kupfers hinweg, ohne die hier sonst gewohnten Bereiche paralleler Orientierung einzugabeln.

#### 5. Vorätzung: Ammoniumperoxydisulfat

Diese Ätzung erzeugt auf Kupfer-Einkristallkugeln die brillantesten Bilder<sup>4)</sup>. Auf der ganzen Kugel mit Ausnahme von Quadraten um (001) sind (110)-Netzebenen herausmodelliert. Die quadratischen Felder enthalten in der Mitte pyramidenförmige Ätzgrübchen mit Flächen der Würfelkantenzone; weiter außen verläuft als Rahmen eine Rippung mit Kanten parallel [110] und Pyramidenwürfel-Flächen<sup>5)</sup>.

Das Oxydul auf dieser Vorätzung wurde z. T. schon in <sup>1)</sup> beschrieben. Abb. 15 zeigt eine oxydierte Kugel in der indizierenden Skizze. Das  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist in dem großen über die ganze Kugel zusammenhängenden Feld parallel aufgewachsen, das sich vorher als Glanzbereich der Dodekaederpole darstellte. Dieser Oxydul-Kristallit wurde jetzt an verschiedenen Stellen der Kugel mit Röntgenaufnahmen nach dem für Abb. 11 beschriebenen Verfahren untersucht. Dabei ergaben sich keine Anzeichen für Verkan- tungen verschiedener  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Flecke gegeneinander, alle Pole und Zonen trugen die gleiche Indizierung wie das darunter liegende Mutterkupfer.

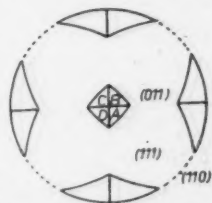


Abb. 15.  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach Persulfat-Vorätzung

Die Größe der quadratischen Felder über Cu (001) wechselten — je nach Ausfall der Vorätzung — bei verschiedenen Präparaten. Sie erschienen oft, wie auch die Abbildung zeigt, durch Kristallitgrenzen über den Würfelkanten-Zonen des Kupfers in vier Quadranten geteilt. Manchmal wurden die Felder von schmalen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalliten rahmenförmig umgeben. Das  $\text{Cu}_2\text{O}$  war in den Quadranten meist so orientiert, daß über den Würfelpolen des Kupfers etwa Oktaeder-Pole des Oxyduls lagen (nach genauerer Untersuchung nicht genau  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111), sondern etwa  $\text{Cu}_2\text{O}$  (12, 12, 11) oder (665). Über der Flächendiagonalzone des Kupfers, deren Netzebenen im betrachteten Quadranten an der Kugeloberfläche lagen, verlief auch eine Flächendiagonal-Zone des Oxyduls, sie wies nach einem Rhomben-

dodekaeder-Pol des  $\text{Cu}_2\text{O}$ , der selbst nicht mehr ausgebildet war<sup>1)</sup>. Das Oxydul entsprach also der oben beschriebenen antiparallelen Orientierung.

In einigen Fällen waren die Verhältnisse komplizierter: Die vier  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite griffen ineinander und bildeten ein Mosaik; die diagonalen Kristallitengrenzen waren dann schwächer oder gar nicht sichtbar. Das Zahlenverhältnis der Mosaikblöcke mit den vier möglichen Orientierungen wechselte bei verschiedenen Präparaten; in einem Falle wurde mit Röntgenaufnahmen in den Dreiecksfeldern (z. B. A) nur ein Gemisch von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalliten in der Anordnung gefunden, wie sie nach der bisherigen Regel in den beiden anliegenden Nachbarfeldern (B und D) zu erwarten waren.

Die selten auftretenden Rahmen um die quadratischen Felder enthielten die vier möglichen Kristallitlagen in anderer Zusammensetzung als das Quadratinnere.

Das Variieren der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Anordnung über dem Würfelpol des Kupfers ließ sich nicht vermeiden, obwohl die Vorätzungen möglichst definiert geführt worden waren. Trotz des etwas komplizierteren Bildes lag das  $\text{Cu}_2\text{O}$  dennoch stets so auf dem Mutterkupfer, daß immer eine Flächendiagonal-Zone zu einer entsprechenden Zone der Unterlage parallel verlief.

#### 6. Vorätzung: Wasserstoffsuperoxyd und Essigsäure

Eine Mischung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), Eisessig<sup>10)</sup> und destilliertem Wasser im Verhältnis 1:1:10 entwickelt nach 20 Minuten Ätzdauer auf den Kupfer-Einkristallkugeln ein charakteristisches Muster: Matte große Dreiecke um die Oktaederpole leuchten im Licht der benachbarten Dodekaederpole. Das Innere dieser Dreiecke in unmittelbarer Nachbarschaft der (111)-Pole sowie große Quadrate um die Würfelpole bleiben dagegen blank.

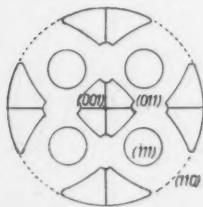


Abb. 16.  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Eisessig-Vorätzung

Eine nach dieser Vorätzung oxydierte Kugel ist in Abb. 16 skizziert. Die großen quadratischen Felder über den Würfelpolen des Kupfers mit merkwürdig einspringenden Ecken waren von stets gut sichtbaren Diagonalen durchzogen. Hier war das  $\text{Cu}_2\text{O}$  antiparallel orientiert: Auf Cu (113), die jetzt noch innerhalb der Quadrate lagen, zeigte sich nach KCN-Ätzung das bekannte  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110)-Reflektogramm; über Cu (001) lag nach Aussage von Schwenkaufnahmen etwa  $\text{Cu}_2\text{O}$  (665).

Antiparallele Orientierung herrschte auch in den fast kreisförmigen Feldern über den Oktaederpolen des Kupfers. Reflektogramme nach Persulfat-Ätzung des Oxyduls und Röntgenaufnahmen zeigten hier Oktaederpole des  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit gegenüber dem Kupfer umgekehrter Laufrichtung der Flächendiagonalzonen. Das Oxydul über den Würfel- und Oktaederpolen hat also die gleiche Orientierung, wenn von den oben beschriebenen Verkantungen abgesehen wird, die auch hier herrschen. Auf diesen nach der Vorätzung blanken Kugelbereichen finden sich die gleichen Verhältnisse wie nach einer Blankbeize.

Zwischen diesen Bereichen um Würfel- und Oktaederpole aber zieht sich wie ein Netz eine andere, zusammenhängende Orientierung über die ganze Kugel. Die Breite der Bänder wechselte bei verschiedenen Präparaten. Auf den Rhomben-

<sup>10)</sup> R. Glauner, R. Glocker, Z. Kristallogr. 80, 377 (1931).

dodekaeder-Polen des Kupfers sitzen die gleichen Pole des Oxyduls, innerhalb des Netzes herrscht paralleler Aufwuchs. In diesem Gebiet hatte die Vorätzung im wesentlichen Rhombendodekaeder-Flächen des Oxyduls herausmodelliert.

### 7. Vorätzung: Die Hochtemperatur-Modellierung

Ebenso wie die chemischen Vorätzungen kann die oben beschriebene Hochtemperatur-Modellierung auf den Kupfer-Einkristallen bei Oxydation vorgegeben werden. Die Kristallkugeln wurden nach Blankbeize oder Persulfat-Vorätzung im Hochvakuum bei 1030° C getempert und wieder bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach erneutem Aufheizen erfolgte dann bei 400° C die übliche Keimlegung des  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; das eigentliche Oxydwachstum geschah darauf wie gewöhnlich bei 950° C.

Die so erzeugten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten hatten von Fall zu Fall etwas verschiedenes Aussehen. Manchmal waren kleinere Bereiche (besonders über Cu (110)) polykristallin, andererseits neigte das  $\text{Cu}_2\text{O}$  zum Abplatzen. Eine oxydierte Kugel, deren  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Anordnung sich im wesentlichen auch auf anderen Kugeln reproduzierte, ist in Abb. 17 skizziert. Über den Würfelpolen des Kupfers stoßen vier  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite zusammen, die von Grenzen über Cu [100] getrennt werden. Sie reichen fast bis zu den Oktaederpolen des Kupfers und erweisen sich als antiparallel orientiert, sie zeigen auf Cu (113) das Reflektogramm von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110) und über Cu (001) in Röntgenaufnahmen die Nachbarschaft von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111). Ausgedehnte Gebiete auf den Dodekaederpolen des Kupfers zeigen parallele Orientierung; sie hängen in schmalen Bändern über die Oktaederpole hinweg miteinander zusammen, andererseits kommen sie auch den Würfelpolen ziemlich nahe.

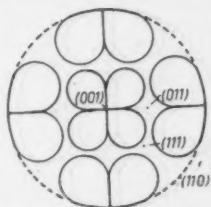


Abb. 17.  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach Hochtemperatur-Modellierung

Es hatte sich stets gezeigt, daß an den Stellen der Cu-Kugeln parallel orientiertes  $\text{Cu}_2\text{O}$  auftrat, wo durch die Vorätzung Cu (110)-Netzebenen freigelegt worden waren. Die Hochtemperatur-Modellierung zeigte keinerlei (110)-Glanz, doch kann man auch hier in gewissem Umfang mit (110)-Ebenen oder ihren Nachbarn an der Oberfläche rechnen. Die zylindrischen oder kegelförmig abgeschrägten Stufenwände der Kreisterrassen sind auf bestimmten Zonenkreisen der Rhombendodekaeder-Flächen etwa parallel. Das gilt für Zonenstrecken von [110] zwischen (111) und (110).

### Polykristalliner Aufwuchs

Wenn man auf die Keimlegung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei 450° C verzichtet und die Oxydation erst bei höherer Temperatur beginnen läßt, liegt dem Oxydwachstum die mehr oder weniger ausgebildete Hochtemperatur-Modellierung des Kupfers zugrunde. Die entstehenden  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite sind nicht mehr regelmäßig begrenzt, es zeigt sich eine Neigung zu polykristallinem Aufwuchs, besonders über den Dodekaederpolen der Kupferkugeln.

Um die nur schwer reproduzierbaren Zwischenstadien beim Übergang von der chemischen Vorätzung zur Hochtemperatur-Modellierung zu vermeiden, mußte bei den nächsten Versuchen stets von einer voll ausgebildeten Hochtemperatur-Modellierung ausgegangen werden. Um diese zu erreichen, wurden die Kristalle mindestens 5 Minuten lang bei 1030° C getempert; die Oxydationen erfolgten bei

950° C unter wechselnden Luftdrücken. Die Oxydulschichten erwiesen sich stets als polykristallin, sie zeigten nach der KCN-Ätzung nur einem matten Glanz ohne hervortretende Reflexe. Die einzelnen Kristallite hatten Durchmesser bis zu  $\frac{1}{10}$  mm. In einigen Fällen traten größere, blanke Kristallite in regelmäßiger Anordnung über den (113)-Polen des Kupfers auf, sie hatten Durchmesser von etwa 12°. Diese Kristallite gaben das bekannte Reflektogramm des  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110)-Pols in der Lage, daß die Flächendiagonalzone von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Cu-Kugel übereinander verliefen, hier zeigte sich also noch ein Rest der bekannten antiparallelen Orientierung.

Die polykristalline Struktur des  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurde durch Röntgenaufnahmen verschiedener Justierung gesichert.

Da die Hochtemperatur-Modellierung nach Keimlegung bei 450° definierte, einkristalline  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten entstehen ließ, ist der polykristalline Aufwuchs nach Oxydationsbeginn bei höherer Temperatur nur ein Effekt dieser höheren Temperatur. Die größere Reaktionsgeschwindigkeit läßt eine definierte Orientierung auf dem Mutterkupfer nicht mehr zu.

Geschmirgelte Kupfereinkristalle ergaben polykristalline  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten auch nach Keimlegung bei 450°.

### Gesetzmäßigkeiten der Verwachsung

Die bekanntesten orientierten Kristallverwachsungen sind, wie eingangs erwähnt, die Zwillingsbildungen von gleichartigen Kristallen. Hier liegen zwei Kristallite symmetrisch zu einer rationalen Kristallfläche, die beiden Individuen angehört.

Betrachtet man die Beziehungen von je zwei aufeinander folgenden Atomlagen zueinander, so zeigt sich, daß durch die Zwillingsbildung hier nichts gegenüber der normalen Anordnung der Atome im Einzelkristall geändert ist. Die Störung zeigt sich erst bei Einbeziehen einer dritten Atomlage in den Vergleich. (In Wirklichkeit fallen Zwillings- und Verwachsungsebene nur selten zusammen; die Grenze zwischen Zwillingskomponenten ist — wie auch bei den oben beschriebenen  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ -Verwachsungen — eine von Fall zu Fall anders liegende, gekrümmte Fläche.)

Zwischen kristallographisch einheitlichen Komponenten können auch noch andere Orientierungen bestehen: so beschreiben z. B. Schaskolsky und Schubnikow<sup>11)</sup> Verwachsungen des Kalialaun, dort waren auf einer Oktaederfläche in der Lösung neue Kristalle derart gewachsen, daß ihre Würfelflächen parallel zur Oktaederfläche des primären Kristalls saßen; jeweils eine Flächendiagonal-Kette beider Kristalle war parallel. Bei dieser Art von Verwachsungen ist die metrische Beziehung zwischen Unterlage und aufgewachsenem Kristall schon wesentlich weniger ausgeprägt als bei den Zwillingsverwachsungen. Immerhin bleibt der Atomabstand in der gemeinsamen Kette noch identisch.

Noch stärker verwirrt sich das „Aufeinanderpassen“ der parallelen Atomlagen beider Komponenten in den orientierten Verwachsungen zweier verschiedener Kristalle. Brück<sup>12)</sup> bestimmte die Orientierung von einkristallinen Metall-Aufdampfschichten auf erwärmten Steinsalz-Spaltflächen. Beide Komponenten waren noch kubisch. Hier kam es bei einer Verwachsung weniger darauf an, daß die Atomabstände in beiden Kristallen längs bestimmter paralleler Ketten möglichst ähnlich waren, vielmehr zeigte sich „die Summe aus den Entfernungen der Atome

<sup>11)</sup> M. Schaskolsky, A. Schubnikow, Z. Kristallogr. 85, 1 (1933).

<sup>12)</sup> L. Brück, Ann. Physik 26, 233 (1936).

der obersten Schicht der Unterlage von denen der darauf liegenden Netzebene möglichst klein“.

Neuhaus<sup>13)</sup> untersuchte die orientierten Kristallisationen von organischen Substanzen auf mineralischen Oberflächen; die Teilnehmer gehörten hier verschiedenen Kristallklassen an. Um gute Orientierungen zu erhalten, war es ihm wichtig, beide Komponenten so zu wählen, daß sie wenigstens in je einer Gittergeraden bis auf 5–10% gleiche Atomabstände hatten. Die organischen Stoffe kristallisierten dann meist in feinen Nadeln längs der charakteristischen Gittergeraden der Unterlage. Aber auch höhere Abweichungen in der Metrik waren manchmal noch erlaubt; so erhielt Neuhaus orientierte Abscheidungen von Alizarin auf NaCl, KCl, KBr und KJ; die Gitterkonstanten von NaCl und KJ unterscheiden sich um 27%<sup>14)</sup>. Bei dieser Art von Kristallverwachsungen ist neben der metrischen Übereinstimmung noch eine Dipoleigenschaft der organischen Komponenten zu fordern.

Eine Zwischenstellung unter den Verwachsungen von chemisch und kristallographisch gleichwertigen oder völlig verschiedenen Teilnehmern wird von den „Anlaufschichten“ eingenommen. Hier hat sich der zweite Teilnehmer der Verwachsung durch chemische Reaktion aus dem ersten gebildet. G. M. Schwab veröffentlichte zu diesem Thema eine Anzahl Untersuchungen<sup>15)</sup>. Als Ergebnis zeigte sich, daß eine gesetzmäßige Orientierung dann eintritt, wenn 1. die Anlaufschichten ein größeres Molvolumen besitzen als die Unterlage, 2. wenn Netzebenen bei beiden Komponenten vorhanden sind, in denen gleichartige Atome periodisch aufeinander passen; 3. wenn die Unterschiede zusammengehöriger Atomabstände nicht größer sind als 5%.

Zu den Anlaufschichten zählt auch das in dieser Arbeit untersuchte System Cu–Cu<sub>2</sub>O (Schwab fand merkwürdigerweise stets nur polykristallinen Aufwuchs des Cu<sub>2</sub>O). Bei der Suche nach metrischen Beziehungen zwischen den beiden Gittern muß zunächst daran gedacht werden, daß in allen beobachteten Fällen mindestens je eine Flächendiagonal-Kette beider Komponenten parallel verlief, diese Ketten sind für das Cu- und das Cu<sub>2</sub>O-Gitter die am dichtesten mit Cu-Atomen besetzten. Hier ist also der Unterschied der Abstände stets gleich der Differenz der Gitterkonstanten (Cu: 3,60 Å; Cu<sub>2</sub>O: 4,25 Å), nämlich 18%, bezogen auf Cu. Diese Abstandsdifferenz gilt für die parallele Orientierung in allen Richtungen. Bessere metrische Beziehungen sind also nur bei dem antiparallel aufgewachsenen Cu<sub>2</sub>O zu erwarten.

Übereinstimmende Abstände in den beiden Gittern müssen hier senkrecht zu der ausgezeichneten Kettenrichtung gesucht werden. Für verschiedene Netzebenen der Zone [110] ergeben sich verschiedene Abstände der [110]-Ketten. Hoch indizierte Ebenen mit geringer Besetzungszahl enthalten die interessierenden Ketten nur in sehr großer Entfernung. Von ihnen ist keine orientierende Wirkung zu erwarten.

Ein Vergleich der möglichen Kettenabstände beider Gitter liefert ein überraschendes Ergebnis: Die Abstände betragen für eine Cu (001)-Netzebene 2,55 Å und für Cu<sub>2</sub>O (111) 2,60 Å; das bedeutet eine Abweichung von nur 2,0% für den bei der antiparallelen Orientierung fast realisierten Aufwuchs über den Würfel-

<sup>13)</sup> A. Neuhaus, Naturwiss. 35, 27 (1948).

<sup>14)</sup> A. Neuhaus, Z. Kristallogr. 192, 309 (1943).

<sup>15)</sup> G. M. Schwab, Z. physik. Chem. Abt. B. 51, 245 (1942).

polen des Kupfers. In Abb. 18 ist diese metrische Beziehung dargestellt. Die Kreise und Kreuze bedeuten die Durchstoßpunkte der  $[1\bar{1}0]$ -Ketten der Cu-Atome durch die Zeichenebene  $(1\bar{1}0)$  für das Kupfer und das Oxydul. In jedem Kristallbereich ist die Lage des Elementarwürfels skizziert durch den Umriss, den er beim Blick auf eine Würfelkante bietet.

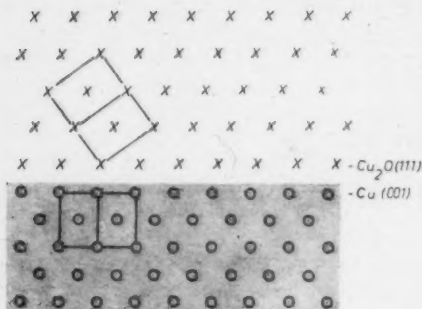


Abb. 18.  $[1\bar{1}0]$ -Ketten von Cu (001),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111)

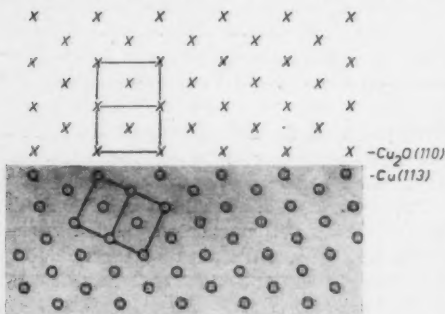


Abb. 19.  $[1\bar{1}0]$ -Ketten von Cu (113),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110)

Eine zweite Koinzidenz ergab sich an folgender Stelle: Der Kettenabstand für eine Cu (113)-Netzebene beträgt 4,21 Å. Hier ist bei der antiparallelen Orientierung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit der Dodekaeder-Netzebene aufgewachsen, diese Netzebene zeigt einen Kettenabstand von 4,25 Å. Die entscheidenden Ketten haben also an dieser Stelle nur eine Abstands Differenz von 0,9%. Abb. 19 gibt die Lage der Flächendiagonalketten für diese Verwachsungen wieder. Hierin liegt sicher die Erklärung für das häufige betonte Auftreten des Cu (113)-Poles. So wurden, wie oben berichtet, bei sehr dünnen Oxydulschichten Cu (113)-Netzebenen als Verwachsungsebenen von Cu und  $\text{Cu}_2\text{O}$  gefunden. Andererseits setzte sich die starke orientierende Wirkung dieses Kupferpols auch dann noch durch, wenn die übrige Kugeloberfläche nur polykristallines  $\text{Cu}_2\text{O}$  zeigte.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt. Sie folgte einer Anregung von Herrn Professor Dr. Kossel, ihm danke ich für sein stetes Interesse.

Tübingen, Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1949.)

ie  
u-  
m  
ß,  
el-  
ab  
er  
3)-  
ier  
en-  
de-  
en,  
nen  
Die  
oen  
Ab-  
. 19  
hal-  
gen  
die  
be-  
3)-  
be-  
dul-  
nen  
Ca  
eith  
ien-  
ofer-  
renn  
nur

arch-  
anke

Ma  
wer  
wä  
H u

$\lambda_H$   
zwe  
Anz  
im  
feld  
liefe  
etw

leiti  
Ten  
(15  
ver  
Kri  
und  
Fall  
eis

gun  
wir

den  
Eig

eine  
ist  
wei  
auf  
leiti

## Wärmeleitung der Metalle im starken Magnetfeld

Von Max Kohler

(Mit 4 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_H$  benimmt sich im extrem starken transversalen Magnetfeld weitgehend ähnlich wie die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_H$ . Die zweiwertigen Metalle zeigen eine elektronische Leitfähigkeit proportional zu  $1/H^2$ , während die einwertigen Metalle im starken Magnetfeld einen vom Magnetfeld  $H$  unabhängigen Sättigungswert der Wärmeleitfähigkeit zeigen.

Der von Grüneisen und de Haas benutzte lineare Zusammenhang zwischen  $\lambda_H$  und  $\sigma_H$  zur extrapolatorischen Bestimmung der Gitterleitfähigkeit wird für die zweiwertigen Metalle (allgemeiner für gewisse Zweibändermodelle, in denen die Anzahl der Elektronen im einen Band genau gleich der Anzahl von „Löchern“ im anderen Band ist) theoretisch als Grenzesetz im Fall des starken Magnetfeldes abgeleitet. Die Messungen von Grüneisen und Mitarbeiter an Be liefern die erste genaue Bestimmung einer metallischen Gitterleitfähigkeit bei etwa  $23^\circ$  abs.

Während die Grüneisen-de Haassche Methode zur Bestimmung der Gitterleitfähigkeit Messungen beider Leitfähigkeiten (el. und therm.) bei der gleichen Temperatur in verschiedenen Magnetfeldern erfordern, wird eine auf der Formel (15b) beruhende Methode angegeben, die nur die Messung der Wärmeleitfähigkeit verlangt bei verschiedenen magnetischen Feldstärken. Im Falle der Be $\parallel$  und Be $\perp$ -Kristalle liefern die Messungen von Grüneisen und Adenstedt und Grüneisen und Erling eine Bestätigung der Brauchbarkeit dieser Methode. Sie liefert im Falle des Be $_2$ -Kristalls den gleichen Wert für die Gitterleitfähigkeit wie die Grüneisen-de Haassche Methode.

Die abs. Thermokraft zeigt in allen Fällen im extrem starken Magnetfeld Sättigung. Zwischen dem Hallkoeffizienten und dem Righi-Leduc-Koeffizienten wird im starken Magnetfeld eine einfache Beziehung abgeleitet.

Die vorliegenden Untersuchungen machen keine speziellen Annahmen über den Wechselwirkungsmechanismus der Elektronen mit dem Gitter oder über die Eigenwertverteilung.

---

### Einleitung

Während die Probleme der el. Leitfähigkeit der Metalle im Magnetfeld schon eine umfangreiche experimentelle und theoretische Bearbeitung erfahren haben, ist dies hinsichtlich des Verhaltens der Wärmeleitung der Metalle im Magnetfeld weit weniger der Fall. Abgesehen von Bi, wo die Wirkung eines Magnetfeldes auf die Wärmeleitfähigkeit schon lange bekannt ist, wurde der Effekt in den gutleitenden Metallen erst in reinsten Proben und tiefen Temperaturen sicher meßbar.

Die ersten derartigen Experimente verdankt man der Experimentierkunst von Grüneisen und Mitarbeiter<sup>1)</sup> und de Haas und Mitarbeiter<sup>2)</sup>. Das Experiment zeigt, daß die Beeinflussung der thermischen Leitfähigkeit durch ein Magnetfeld dann besonders groß wird, wenn dies auch für die el. Leitfähigkeit der Fall ist, wobei allerdings die relative Widerstandsvergrößerung im thermischen Falle unter gleichen Bedingungen immer kleiner ist als im elektrischen Falle.

Nach der Theorie ist die Änderung des therm. Widerstandes im Magnetfeld in analoger Weise ein Bindungseffekt der Elektronen an das Kristallgitter wie die el. Widerstandszunahme im Magnetfeld<sup>3)</sup>. Da die Wärmeleitung ein Effekt 2. Ordnung ist (wenn in 1. Näherung die Fermi-Verteilung eine Kastenfunktion ist), so wird sie im allgemeinen gegenüber Feinheiten des Stoßmechanismus der Elektronen mit dem Gitter empfindlicher sein als die el. Leitung. Sie vermag daher auch besser als Letztere Aufschluß über den Leitungsmechanismus zu liefern. Andererseits sind die experimentellen Schwierigkeiten einer Wärmeleitungsmessung in tiefen Temperaturen erheblich, so daß die Genauigkeit der Wärmeleitungsmessungen im allgemeinen erheblich hinter jener der Elektrizitätsleitungsmessungen zurückbleibt.

Die Änderung der Wärmeleitung im Magnetfeld besitzt auch sonst grundsätzliches Interesse, weil es mit Hilfe dieser Erscheinung möglich wird, die Gitterleitfähigkeit der Metalle von der Elektronenleitfähigkeit zu trennen, worauf wohl zuerst Grüneisen<sup>1)</sup> hingewiesen hat.

Eine erste allgemeinere theoretische Behandlung erfuhr das vorliegende Problem durch Meixner<sup>4)</sup>, welcher den Fall untersuchte, wo eine universelle Stoßzeit der Elektronen postuliert werden kann. Diese Annahme ist bekanntlich in genügend hohen Temperaturen ( $T > \Theta$ ) und in tiefsten Temperaturen, wo der Widerstand im wesentlichen durch die statischen Gitterstörungen bedingt ist, berechtigt. Sie führt zum allgemeinen Wiedemann-Franz'schen Gesetz, wonach das Verhältnis:

$$\lambda/\sigma T = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} (\text{Volt/Grad})^2, \quad (1)$$

wo  $\lambda$  und  $\sigma$  bzw. die therm. und el. Leitfähigkeit sind, auch im beliebigen Magnetfeld richtig sein sollte. Experimente liegen unter den genannten Bedingungen keine vor.

Besondere Beachtung verdient eine neuere Arbeit von Sondheimer und Wilson<sup>5)</sup>, die spezielle Ein- und Zweiband-Modelle betrachtet unter Vermeidung der Annahme einer universellen St.zeit der Elektronen. Die Ergebnisse dieser Autoren sind daher auch auf tiefe Temperaturen anwendbar. Die zugrunde gelegten Modelle sind aber hinsichtlich der Annahme über die Eigenwertverteilung sehr speziell und sind daher nur zum qualitativen Vergleich mit der Erfahrung geeignet.

Im Folgenden soll das Verhalten der Metalle im extrem starken Magnetfeld ohne Spezialisierung des Stoßmechanismus der Elektronen oder der Eigenwertverteilung untersucht werden, in ähnlicher Weise, wie dies für die el. Leitfähigkeit

<sup>1)</sup> E. Grüneisen u. H. Adenstedt, Ann. Physik **31**, 714 (1938); E. Grüneisen u. H. D. Erfling, Ann. Physik **38**, 399 (1940).

<sup>2)</sup> W. J. de Haas u. J. de Nobel, Physica **5**, 449 (1938).

<sup>3)</sup> M. Kohler, Z. Physik **118**, 37 (1941).

<sup>4)</sup> J. Meixner, Ann. Physik **35**, 701 (1939).

<sup>5)</sup> E. H. Sondheimer u. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London A **190**, 435 (1947).

schon geschah<sup>6)</sup>. Es zeigt sich, daß man hinsichtlich des elektronischen Anteils an der Wärmeleitung im extrem starken Magnetfeld ähnliche allgemeine Schlüsse ziehen kann wie für die el. Leitfähigkeit. Für den Beitrag der Gitterwellen zum Wärmestrom werden die Überlegungen von Makinson<sup>7)</sup> herangezogen, wonach sich in genügender Näherung die Elektronenleitfähigkeit und die Gitterleitfähigkeit (im Magnetfeld ungestört!) einfach überlagern.

### § 1. Die Wärmeleitung zweiwertiger Metalle kubischer Kristallsymmetrie im starken transversalen Magnetfeld]

Der Ausgangspunkt ist die statistische Fundamentalgleichung für die Verteilungsfunktion  $f$  der Elektronen:

$$e(v, F) \frac{\partial f_0}{\partial E} + (v, \text{grad } f_0) + \frac{e}{h \cdot c} (\mathfrak{H} [\text{grad}_{\mathfrak{H}} f, v]) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}} \quad (2)$$

Darin ist  $e$  die Elementarladung des Elektrons,  $h$  die Plancksche Konstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $f_0$  die ungestörte Fermi-Verteilung,  $\mathfrak{H}$  das äußere Magnetfeld,  $\mathfrak{F}$  das el. Feld im Metall,  $\mathfrak{R}$  der Ausbreitungsvektor der Elektronenwellen und  $v$  die von  $\mathfrak{R}$  abhängige Geschwindigkeit der Elektronen.

Im extrem starken Magnetfeld kann man in 1. Näherung die Zusammenstöße der Elektronen mit dem Gitter bei der Bestimmung von  $f$  aus (2) vernachlässigen. Man erhält so die 1. Näherung bei einer Potenzreihenentwicklung nach  $1/H$ . Das Magnetfeld habe die  $z$ -Richtung. Man findet als 1. Näherung (die also zu  $1/H$  proportional ist)

$$f_1 - f_0 = -(\mathfrak{M}, \mathfrak{R}) \frac{\partial f_0}{\partial E}, \text{ wo: } A_x = \frac{h \cdot c}{H} \left( G_y - \frac{E}{e \cdot T} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right); \quad (3)$$

$$A_y = -\frac{h \cdot c}{H} \left( G_x - \frac{E}{e \cdot T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right); \quad A_z = 0 \text{ und: } G_z = \frac{\partial T}{\partial z} = 0.$$

Es bedeutet  $E$  die Energie der Elektronen, und wenn  $\zeta$  die Fermi-Grenzenergie bei der Temperatur  $T$ :

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{F} + \frac{1}{e} \left( \frac{\zeta}{T} - \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right) \text{grad } T. \quad (3a)$$

Mit (3) erhält man für die el. und therm. Stromdichte folgende Ausdrücke:

$$J_x^{(1)} = \frac{e}{h} \int (f_1 - f_0) \frac{\partial E}{\partial x} \cdot d\tau_{\mathfrak{R}} = \frac{e \cdot c}{H} (G_y \cdot t_{xx}^{(0)} - \partial_y \cdot t_{xx}^{(1)}) - \frac{e \cdot c}{H} (G_x \cdot t_{yy}^{(0)} - \partial_x \cdot t_{yy}^{(1)}) \quad (4a)$$

$$J_y^{(1)} = \frac{e \cdot c}{H} (G_y \cdot t_{xy}^{(0)} - \partial_y \cdot t_{xy}^{(1)}) - \frac{e \cdot c}{H} (G_x \cdot t_{yy}^{(0)} - \partial_x \cdot t_{yy}^{(1)}) \quad (4b)$$

$$Q_x^{(1)} = \frac{c}{H} (G_y \cdot t_{xx}^{(1)} - \partial_y \cdot t_{xx}^{(2)}) - \frac{c}{H} (G_x \cdot t_{yy}^{(1)} - \partial_x \cdot t_{yy}^{(2)}) \quad (4c)$$

$$Q_y^{(1)} = \frac{c}{H} (G_y \cdot t_{xy}^{(1)} - \partial_y \cdot t_{xy}^{(2)}) - \frac{c}{H} (G_x \cdot t_{yy}^{(1)} - \partial_x \cdot t_{yy}^{(2)}) \quad (4d)$$

<sup>6)</sup> M. Kohler, Ann. Physik im Druck.

<sup>7)</sup> R. E. B. Makinson, Proc. Cambridge philos. Soc. **34**, 474 (1938).

Darin bedeuten:

$$t_{pq}^{(n)} = - \int \mathfrak{R}_p \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_q} \cdot E^n \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot d\tau_R \quad (n = 0, 1, 2; p, q = x, y, z). \quad (4e)$$

$$d\tau_R = 2 \cdot d\mathfrak{R}_x \cdot d\mathfrak{R}_y \cdot d\mathfrak{R}_z; \vartheta_p = \frac{1}{e \cdot T} \cdot \frac{\partial T}{\partial p}. \quad (4f)$$

Im Falle der vorausgesetzten kubischen Kristallsymmetrie gelten für die Größen  $t_{pq}^{(n)}$ , die nach (4e) die Komponenten eines Tensors 2. Ranges sind, folgende Beziehungen in einem beliebigen rechtwinkligen Koordinatensystem:

$$t_{pq}^{(n)} = 0 \text{ für } p \neq q \text{ und: } t^{(n)} = t_{yy}^{(n)} = t_{zz}^{(n)}. \quad (5)$$

Daher vereinfachen sich die Gln. (4a bis 4d) erheblich:

$$J_x^{(1)} = \frac{e \cdot c}{H} (G_y \cdot t_{xx}^{(0)} - \vartheta_y \cdot t_{xx}^{(1)}); J_y^{(1)} = - \frac{e \cdot c}{H} (G_x \cdot t_{yy}^{(0)} - \vartheta_x \cdot t_{yy}^{(1)}) \quad (6a)$$

$$Q_x^{(1)} = \frac{c}{H} (G_y \cdot t_{xx}^{(1)} - \vartheta_y \cdot t_{xx}^{(2)}); Q_y^{(1)} = - \frac{c}{H} (G_x \cdot t_{yy}^{(1)} - \vartheta_x \cdot t_{yy}^{(2)}). \quad (6b)$$

Nun interessiert nur die Wärmeleitung bei verschwindendem el. Strom, d. h. wenn  $J_x^{(1)} = J_y^{(1)} = 0$ . Daraus folgt:

$$G_y = \vartheta_y \cdot \frac{t_{xx}^{(1)}}{t_{xx}^{(0)}}; G_x = \vartheta_x \cdot \frac{t_{yy}^{(1)}}{t_{yy}^{(0)}}. \quad (7a)$$

Damit folgt für den Wärmestrom bei verschwindendem el. Strom:

$$Q_x^{(1)} = - \frac{c}{H} \cdot \vartheta_y \cdot \left( t_{xx}^{(2)} - \frac{t_{xx}^{(1)2}}{t_{xx}^{(0)}} \right); Q_y^{(1)} = \frac{c}{H} \cdot \vartheta_x \cdot \left( t_{yy}^{(2)} - \frac{t_{yy}^{(1)2}}{t_{yy}^{(0)}} \right). \quad (7b)$$

Die Wärmeleitfähigkeit ist nun allgemein definiert durch:

$$\lambda = - \frac{Q_x^2 + Q_y^2}{Q_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + Q_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y}}. \quad (8)$$

Setzt man die Ausdrücke (7a, b) hier ein, so würde man für die Wärmeleitung im sehr starken Magnetfeld den Wert Unendlich erhalten, da der Nenner in (8) verschwindet. Dies wird aber anders, wenn man im Nenner die Ströme 2. Näherung, die proportional zu  $1/H^2$  sind, berücksichtigt. Man erhält auf diese Weise einen von  $H$  unabhängigen Sättigungswert der Wärmeleitfähigkeit, wenn man im Zähler für die Stromdichten die Ausdrücke 1. Näherung setzt. Diese Folgerung für die Wärmeleitfähigkeit im starken Magnetfeld ist bindend für alle Metalle, in denen die Stromdichten (7a, b) in 1. Näherung nicht verschwinden. Eine Ausnahme hiervon machen die zweiwertigen Metalle, wie wir gleich beweisen wollen. Für diese Metalle ist  $Q_x^{(1)} = Q_y^{(1)} = 0$ . Die Klammern in (7b) lassen sich im Falle starker Entartung des Elektronengases nach dem Vorgang von Sommerfeld in bekannter Weise auswerten. Es folgt:

$$t_{xx}^{(0)} = \psi(\zeta) \cdot \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \zeta^2 \cdot \frac{\psi''}{\psi} \gamma^2 \right]; t_{xx}^{(1)} = \zeta \psi(\zeta) \cdot \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \gamma^2 \cdot \left( \zeta^2 \cdot \frac{\psi'''}{\psi} + 2 \cdot \zeta \cdot \frac{\psi''}{\psi} \right) \right] \\ t_{xx}^{(2)} = \zeta^2 \cdot \psi(\zeta) \cdot \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \left( 2 + 4 \zeta \cdot \frac{\psi'}{\psi} + \zeta^2 \cdot \frac{\psi'''}{\psi} \right) \gamma^2 \right], \quad (9a)$$

wo:

$$(4e) \quad \psi(\zeta)_z = \int_{(E-\epsilon)}^{\mathfrak{R}} \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{R}_z} \cdot \frac{dF}{|\text{grad } E|_{\mathfrak{R}}} \quad \gamma = k \cdot T / \zeta. \quad (9b)$$

(4f) In (9b) ist  $dF$  das Flächenelement der Energiefläche  $E = \zeta$  im  $\mathfrak{R}$ -Raum und  $k$  die Boltzmannkonstante.

Setzt man die Werte von (9a) in die Ausdrücke (7b) ein für die Komponenten des Wärmestromes, so folgt:

$$(5) \quad Q_z^{(1)} = -\frac{c}{H} \cdot \frac{T}{e} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \cdot \frac{\pi^2}{3} \cdot k^2 \cdot \psi(\zeta); \quad Q_y^{(1)} = \frac{c}{H} \cdot \frac{T}{e} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\pi^2}{3} \cdot k^2 \cdot \psi(\zeta). \quad (10)$$

Nun kann man leicht zeigen, daß die Größe  $\psi(\zeta)$  in genügender Näherung gleich  $t_{zz}^{(0)}$  ist. An anderer Stelle ist aber bewiesen worden<sup>a)</sup>, daß für zweiwertige Metalle  $t_{zz}^{(0)} = t_{yy}^{(0)} = t_{xx}^{(0)} = 0$  ist. Damit ist aber nach (10) obige Aussage für das Verschwinden des Wärmestromes in 1. Näherung in zweiwertigen Metallen kubischer Kristallsymmetrie bewiesen.

Da der Wärmestrom 1. Näherung für die zweiwertigen Metalle verschwindet, so muß man im Zähler von (8) nun den Wärmestrom 2. Näherung einsetzen, der proportional zu  $1/H^2$  ist. Damit wird der Zähler von (8) proportional zu  $1/H^4$ , während der Nenner proportional  $1/H^2$  ist. Im Falle der zweiwertigen Metalle ist also die Elektronenwärmeleitfähigkeit im extrem starken transversalen Magnetfeld umgekehrt proportional zum Quadrat des Magnetfeldes. In solchen Metallen kann also die Elektronenleitfähigkeit durch ein starkes Magnetfeld unterdrückt werden. Dasselbe ist früher für die el. Leitfähigkeit bewiesen worden.

## § 2. Wärmeleitung zweiwertiger Metalle nichtkubischer Kristallsymmetrie im starken transversalen Magnetfeld

Die Gln. (4a bis 4d) gelten allgemein. Im Folgenden werden solche Metalle betrachtet, die eine drei-, vier- oder sechszählige Symmetrieachse besitzen. Darunter fallen alle bekannten Metalle. Die kristallographische Hauptachse bilde mit der z-Achse des bisherigen Koordinatensystems (der Richtung des Magnetfeldes) den Winkel  $\varphi$ . Die x-Achse unseres Koordinatensystems liege in der Ebene durch die kristallographische Hauptachse und die z-Achse, die y-Achse senkrecht zu dieser Ebene. Sind  $t_{||}$  und  $t_{\perp}$  die Werte von  $t_{pq}$  im Hauptachsensystem, so gelten folgende Transformationsbeziehungen für Tensorkomponenten 2. Ranges:

$$(6) \quad \begin{aligned} t_{zz} &= t_{||} \cdot \sin^2 \varphi + t_{\perp} \cdot \cos^2 \varphi; \quad t_{yy} = t_{\perp}; \quad t_{zz} = t_{||} \cdot \cos^2 \varphi + t_{\perp} \cdot \sin^2 \varphi \\ t_{xx} &= t_{zz} = (t_{||} - t_{\perp}) \sin \varphi \cdot \cos \varphi; \quad t_{xy} = t_{yz} = t_{yz} = t_{xy} = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Die Gln. (4a bis 4d) vereinfachen sich nach (11) wieder zu (6) wie bei kubischer Kristallsymmetrie, ebenso erhält man die Gln. (7a, b) und schließlich die Gln. (10) für den Wärmestrom.

Nun war aber an anderer Stelle bewiesen worden<sup>a)</sup>, daß  $t_{||}^{(0)} = t_{\perp}^{(0)} = 0$ , und damit nach (11)  $t_{pq}^{(0)} = 0$  für beliebige Koordinatensysteme. Analog zum Fall der kubischen Kristallsymmetrie folgt auch hier die Aussage:  $Q_z^{(1)} = Q_y^{(1)} = 0$ . Es läßt sich daher weitgehend unabhängig von der Kristallstruktur der zweiwertigen

<sup>a)</sup> M. Kohler, Ann. Physik im Druck.

<sup>b)</sup> M. Kohler, Ann. Physik im Druck.

Metalle der Satz aussprechen: Die elektronische Wärmeleitfähigkeit geht in zweiwertigen Metallen im starken magnetischen Querfeld mit  $1/H^2$  gegen Null, analog zum Verhalten der Elektrizitätsleitung.

### § 3. Verhalten einwertiger Metalle im starken Magnetfeld

Während man im Falle der zweiwertigen Metalle schon wesentliche Aussagen über die Wärmeleitfähigkeit aus der 1. Näherung  $f_1$  für die Verteilungsfunktion finden konnte, ist im Falle der einwertigen Metalle ein Eingehen auf die 2. Näherung erforderlich. Es genügt im Folgenden, sich auf die Betrachtung kubischer Metalle zu beschränken, da alle einwertigen Metalle diese Kristallsymmetrie besitzen.

Wie schon in § 1 gezeigt, zeigt die elektronische Wärmeleitfähigkeit dieser Metalle im starken Magnetfeld Sättigung der Widerstandsänderung, wie die el. Leitfähigkeit.

Analoges läßt sich auch für die abs. Thermokraft  $\varepsilon_H$  im starken magnetischen Querfeld beweisen. Denn diese ist allgemein durch den Ausdruck gegeben:

$$\varepsilon_H = \frac{Q_x \cdot F_x + F_y \cdot Q_y}{Q_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + Q_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y}} \quad (12)$$

Im Zähler und Nenner fällt der Beitrag der 1. Näherung heraus, da der Wärmestrom 1. Näherung senkrecht zum Temperaturgradienten und zum el. Feld steht. In nächster Näherung treten aber sowohl im Zähler als auch im Nenner je Beiträge auf, die proportional zu  $1/H^2$  sind. Somit ist der Quotient im Grenzfall des sehr starken Magnetfeldes unabhängig von  $H$ . Dieselbe Beweisführung gilt übrigens auch für zweiwertige Metalle, wo sich die el. und therm. Leitfähigkeit anders benehmen. Denn das Verschwinden von  $Q_x^{(1)}$  und  $Q_y^{(1)}$ , das die Sonderstellung dieser Metalle begründete, ist für die Thermokraft bedeutungslos, da diese nur von der 2. Näherung abhängig ist.

Eine einfache Beziehung besteht noch allgemein zwischen dem Hallkoeffizienten  $A_H$  und Righi-Leduc-Koeffizienten  $A_{RL}$  (Bezeichnung der Koeffizienten nach W. Meissner, Handbuch der Experimentalphysik Band XI, 2. Teil). Diese Koeffizienten sind allgemein definiert durch:

$$H \cdot A_H = \frac{F_x \cdot J_y - F_y \cdot J_x}{J_x^2 + J_y^2}; \quad A_{RL} = \frac{1}{H} \cdot \frac{Q_y \frac{\partial T}{\partial x} - Q_x \frac{\partial T}{\partial y}}{Q_x^2 + Q_y^2} \quad (13)$$

Die Auswertung ergibt unter Benutzung von (10):

$$A_{RL} = \frac{e}{\pi^2 k^3 \cdot T \cdot c \cdot t_{zz}^{(0)}}; \quad A_H = \frac{1}{e \cdot c \cdot t_{zz}^{(0)}} \quad (14a)$$

Durch Division folgt:

$$\frac{A_H}{T \cdot A_{RL}} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2 = L_0 \quad (14b)$$

wo  $L_0$  der Sommerfeldsche Wert der Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Zahl ist. Diese Beziehung ist ihrer Ableitung nach gültig für alle Temperaturen. Der Hallkoeffizient im extrem starken Magnetfeld, der durch (14a) gegeben ist, wurde in einer früheren Arbeit<sup>10)</sup> schon genauer betrachtet.

<sup>10)</sup> M. Kohler, Ann. der Physik im Druck.

Im Grenzfall des schwachen Magnetfeldes ist die Formel (14b) nur für den Fall gültig, wo eine universelle Stoßzeit existiert<sup>11)</sup> (höhere Temperaturen und tiefste Temperaturen, wo die statischen Gitterstörungen die Widerstände verursachen).

#### § 4. Bestimmung der Gitterleitfähigkeit

Es soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen sich die Gitterleitfähigkeit extrapolatorisch aus Messungen der el. und therm. Leitfähigkeit im transversalen Magnetfeld finden läßt. In Frage kommen hauptsächlich die zweiwertigen Metalle, wo man durch ein Magnetfeld die elektronische Wärmeleitfähigkeit beliebig klein machen kann (nach den Ergebnissen des § 1).

Im Grenzfall des sehr starken magnetischen Querfeldes erhält man bei Berücksichtigung der Gitterleitfähigkeit  $\lambda_G$  in zweiwertigen Metallen für die Leitfähigkeiten folgende Ausdrücke:

$$\sigma_H = \frac{\alpha}{H^2} \quad (15a)$$

und

$$\lambda_H = \lambda_G + \frac{\beta}{H^2} \quad (15b)$$

wo  $\alpha$  und  $\beta$  von der Temperatur und anderen Faktoren abhängige Größen sind. Aus (15a) und (15b) läßt sich leicht das Magnetfeld  $H$  eliminieren, und man erhält die Beziehung:

$$\lambda_H = \lambda_G + \frac{\beta}{\alpha} \cdot \sigma_H \quad (16)$$

Das ist die grundlegende Beziehung zur Bestimmung von  $\lambda_G$ . Trägt man in einem Diagramm  $\lambda_H$  und  $\sigma_H$  bei einer bestimmten Temperatur als Ordinaten bzw. Abszissen ab, so erhält man für verschiedene Werte des Magnetfeldes  $H$  nach (16) eine Gerade, deren Abschnitt auf der  $\lambda_H$ -Achse die Gitterleitfähigkeit ist. Dieses Verfahren wurde von Grüneisen und Adenstedt, Grüneisen und Erfling (l.c.) und von de Haas und de Nobel (l.c.) in tiefen Temperaturen angewandt. Die Formel (16) liefert die theoretische Rechtfertigung für dieses Extrapolationsverfahren. Im obigen Diagramm erhält man erst im Grenzfall des starken Magnetfeldes eine Gerade, während im Gebiet schwächerer Felder die Kurve im allgemeinen gekrümmt und daher eine Extrapolation auf  $\sigma_H = 0$  nicht genau genug durchführbar ist. Dies geht aus den Messungen von Grüneisen und Mitarbeiter an Be klar hervor. Die Abb. 1 zeigt ein Diagramm nach Messungen von Grüneisen und Adenstedt (l.c.) an Be 2 (Kristallstab parallel hexagonaler Hauptachse) bei etwa  $23,4^\circ$  abs. und magn. Feldstärken von 0 bis 12200 Gauß. Wie

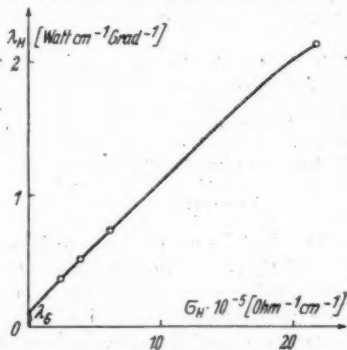


Abb. 1. Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Be 2-Kristalls von der elektrischen Leitfähigkeit für verschiedene magnetische Feldstärken bei etwa  $23,4^\circ$  abs. nach Messungen von Grüneisen und Adenstedt.

<sup>11)</sup> E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. London A 193, 484 (1948).

man sieht, ist die Kurve im Gebiete des schwachen Magnetfeldes noch gekrümmt, erst bei den größeren Feldwerten tritt eine gerade Linie auf. Dieses Verhalten entspricht genau der theoretischen Erwartung, da die Beziehungen (15a, b) den Charakter von Grenzesetzen besitzen. Andere Verhältnisse zeigt die Abb. 2, die Messungen derselben Autoren an Be 2 bei etwa 80,8° abs. und magnetischen Feldstärken bis 10880 Gauß. Wie man sieht, ist in diesem Fall die Kurve noch gekrümmt, und eine sichere Extrapolation auf  $\sigma_H = 0$  daher unmöglich. Bei diesen Messungen ist man noch nicht in dem Feldstärkegebiet, wo die Beziehungen (15a, b) gültig sind. Dies folgt auch direkt aus der gemessenen Feldstärkenabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit an Be 2. Die Abb. 3 zeigt die gemessene Wärme-

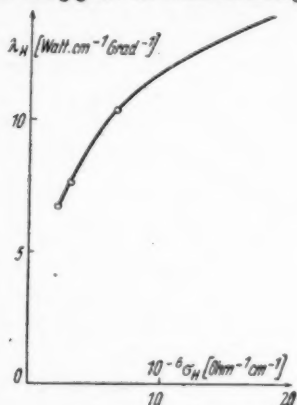


Abb. 2. Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Be 2-Kristalls von der elektrischen Leitfähigkeit für verschiedene magnetische Feldstärken bei etwa 80,8° abs. nach Messungen von Grüneisen und Adenstedt

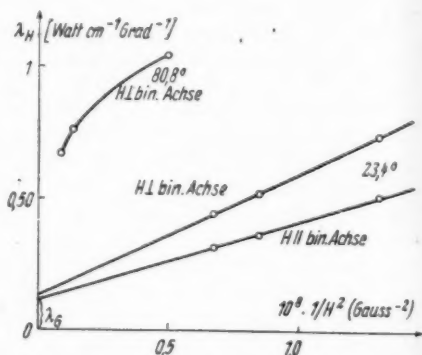


Abb. 3. Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_H$  von  $1/H^2$  an Be 2 bei 23,4° und 80,8° abs. nach Messungen von Grüneisen und Adenstedt. Im Falle der Messungen bei 80,8° sind die Ordinaten- und Abszissenwerte je um den Faktor 10 verkleinert

leitfähigkeit  $\lambda_H$  an Be 2 bei 23,4° und 80,8° abs. in Abhängigkeit von  $1/H^2$ , was nach (15b) eine Gerade ergeben sollte. Wie man sieht, stimmt dies bei 23,4° und den drei höchsten Feldwerten (von 12200, 10880 und 8750 Gauß) recht gut, während bei 80,8° abs. die Kurve noch gekrümmt ist.

Der in (15b) enthaltene und in Abb. 3 im starken Magnetfeld zum Ausdruck kommende lineare Zusammenhang zwischen  $\lambda_H$  und  $1/H^2$  liefert eine vereinfachte Methode zur Bestimmung der Gitterleitfähigkeit zweiwertiger Metalle. Während man bei der auf den Zusammenhang (16) gegründeten Grüneisen-de Haassschen Methode Messungen beider Leitfähigkeiten im Magnetfeld  $H$  bei der gleichen Temperatur benötigt, erfordert der Zusammenhang (15b) nur Messungen der Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen magnetischen Feldstärken. Da man die el. und therm. Leitfähigkeit meistens nicht bei der genau gleichen Temperatur mißt, so bedingt die Umrechnung auf gleiche Temperatur gewisse Unsicherheiten, welche die Genauigkeit der Bestimmung der Gitterleitfähigkeit nach (16) beeinträchtigen. Diese Schwierigkeit besteht nicht bei der auf Gl. (15b) beruhenden

Methode zur Bestimmung von  $\lambda_G$ . Die Abb. 3 enthält bei  $23,4^\circ$  abs. Messungen von  $\lambda_H$  für 2 verschiedene Orientierungen des transversalen Magnetfeldes. Als Kontrolle für die Richtigkeit der Gl. (15b) kann die aus Abb. 3 folgende Tatsache gelten, daß für beide Magnetfeldorientierungen sich etwa derselbe Wert der Gitterleitfähigkeit von etwa  $0,12 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$  ergibt.

Die Abb. 4 enthält die analogen Messungen der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_H$  an  $\text{Be}_{\perp}$ -Kristallen bei etwa  $23^\circ$  abs., und zwar an Proben verschiedener Reinheit (Be 3, Be 4, Be 8) sowie für jede Probe bei 2 verschiedenen Magnetfeldorientierungen (Richtung maximaler Feldwirkung und  $H \parallel$  hexagonaler Achse). Leider liegen bei den meisten Proben nur 2 Messungen bei genügend starkem Magnetfeld vor, wodurch die Genauigkeit der Extrapolation herabgesetzt wird. Eine Kontrolle der Extrapolation hat man aber darin zu sehen, daß man für alle Proben und Magnetfeldorientierungen der Abb. 4 etwa den gleichen Wert für die Gitterleitfähigkeit  $\lambda_G^{\perp}$  von etwa  $0,17 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$  erhält (als Mittelwert!).

Aus Abb. 1 ergab sich für Be 2 eine Gitterleitfähigkeit von etwa  $0,12 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$  in Übereinstimmung mit dem aus Abb. 3 folgenden Wert.

Die hier erhaltenen niedrigen Werte für die Gitterleitfähigkeit in tiefen Temperaturen entsprechen der theoretischen Erwartung, wonach in Metallen in tiefen Temperaturen die Gitterleitung wesentlich kleiner ist als in Isolatoren infolge der starken Wechselwirkung der Gitterwellen mit den Leitungselektronen. Die Anwendung der hier diskutierten Methoden zur Bestimmung der Gitterleitfähigkeit auf Bi<sup>12)</sup> bedarf einer besonderen Untersuchung, da Bi sich in galvanomagnetischer Hinsicht anomal benimmt.

<sup>12)</sup> E. Grüneisen u. J. Gieleßen, Ann. Physik **26**, 449; **27**, 243; **28**, 225 (1937).

Horb/Neckar, Schillerstr. 22.

(Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1949.)

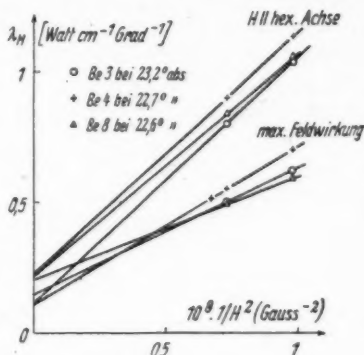


Abb. 4. Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_H$  von  $\text{Be}_{\perp}$ -Kristallen bei etwa  $23^\circ$  abs. nach Messungen von Grüneisen und Erfling.

# Die elektrischen und magnetischen Flächenwirbel bei bewegten Körpern

Von Teodor Schlomka

(Mit 1 Abbildung)

## Inhaltsübersicht

Bewegt man einen elektrisch und magnetisch polarisierten Körper, so treten an den Stellen des Raumes, die gerade von der Grenzfläche des bewegten Körpers überstrichen werden, sprunghafte Änderungen von  $\mathfrak{D}$  und  $\mathfrak{B}$  für ruhende Beobachter auf. Diese lokalen zeitlichen Feldsprünge von  $\mathfrak{D}$  und  $\mathfrak{B}$  an der bewegten Grenzfläche des Körpers bedeuten Flächenwirbel von  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{E}$  für ruhende Beobachter. Es werden Formeln für diese Flächenwirbel von  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{E}$  und für den Flächenwirbel der „treibenden elektrischen Feldstärke“  $\mathfrak{E}^* = \mathfrak{E} + \mathbf{v} \times \mathfrak{B}$  gegeben. — Ein Anhang enthält die Ableitung einer allgemeinen Formel für den lokalen zeitlichen Feldsprung  $\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\partial t}$  an der Grenzfläche irgendeines bewegten Körpers, der Träger eines beliebigen Vektorfeldes  $\mathfrak{F}$  ist.

## I. Einleitung

Ein im Unendlichen verschwindendes Vektorfeld kann in bekannter Weise aus seinen Quellen und Wirbeln im Raum und an den Unstetigkeitsflächen berechnet werden. Will man hiernach die für einen ruhenden Beobachter vorhandenen elektrischen und magnetischen Felder  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  bei bewegten Körpern ermitteln, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß für die in diesem Fall auftretenden Flächenwirbel in der Literatur bisher keine Formeln angegeben worden sind. Ziel der Arbeit ist die Ausfüllung dieser Lücke.

## II. Linear bewegte Körper

Nach Minkowski ist das Gleichungssystem

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}; \quad \text{div } \mathfrak{D} = \varrho \quad (1; 3)$$

$$\text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}; \quad \text{div } \mathfrak{B} = 0 \quad (2; 4)$$

mit den Beziehungen

$$\mathfrak{B} = \mu_0 (\mathfrak{H} + \mathfrak{M}) \text{ und } \mathfrak{D} = \epsilon_0 \mathfrak{E} + \mathfrak{P} \quad (5)$$

auch bei bewegten Körpern gültig. Nach (3), (4) und (5) erhält man also sofort die zur Berechnung von  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  erforderlichen Raum- und Flächendivergenzen

bei bewegten Körpern:

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = \frac{1}{\epsilon_0} (\rho - \operatorname{div} \mathfrak{P}) \quad \text{bzw.} \quad \operatorname{Div} \mathfrak{E} = \frac{1}{\epsilon_0} (\sigma - \operatorname{Div} \mathfrak{P}) \quad (6)$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} = -\operatorname{div} \mathfrak{M} \quad \text{bzw.} \quad \operatorname{Div} \mathfrak{H} = -\operatorname{Div} \mathfrak{M}. \quad (7)$$

Die Raumwirbel von  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{E}$  sind durch (1) und (2) gegeben. Eine Übertragung dieser Gleichungen auf bewegte Grenzflächen erfordert die Kenntnis der Ausdrücke, die dem  $\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}$  bzw.  $\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}$  an einer bewegten Unstetigkeitsfläche entsprechen. Im Anhang ist nun gezeigt, daß der für einen ruhenden Beobachter vorhandene (lokale) zeitliche Feldsprung<sup>1)</sup>  $\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\partial t}$ , der an einer mit  $\mathbf{v}$  bewegten Unstetigkeitsfläche auftritt, wenn irgendein Feld  $\mathfrak{F}$  mit einem Körper mitbewegt wird, gegeben ist durch

$$\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\partial t} = (\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2) \cdot \mathbf{v}_{n_{1,2}}. \quad (8)$$

Aus (1), (2) und (8) folgen daher (mit  $\mathbf{j}_n = \text{Flächenstromdichte}$ ) die gesuchten Flächenwirbel:

$$\operatorname{Rot} \mathfrak{H} = \mathbf{j}_n + \frac{\Delta \mathfrak{D}}{\partial t} = \mathbf{j}_n + (\mathfrak{D}_1 - \mathfrak{D}_2) \cdot \mathbf{v}_{n_{1,2}} \quad (9)$$

$$\operatorname{Rot} \mathfrak{E} = -\frac{\Delta \mathfrak{B}}{\partial t} = -(\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_2) \cdot \mathbf{v}_{n_{1,2}} \quad (10)$$

Gl. (10) kann auch aus der bekannten<sup>2)</sup> Grenzbedingung für die Stetigkeit der Tangentialkomponenten von  $\mathfrak{E}^* = \mathfrak{E} + \mathbf{v} \times \mathfrak{B}$  bei zwei mit derselben Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  bewegten Körpern abgeleitet werden. Denn aus  $\mathbf{n}_{1,2} \times (\mathfrak{E}_2 + \mathbf{v} \times \mathfrak{B}_2) = \mathbf{n}_{1,2} \times (\mathfrak{E}_1 + \mathbf{v} \times \mathfrak{B}_1)$  folgt:

$$\begin{aligned} \operatorname{Rot} \mathfrak{E} &\equiv \mathbf{n}_{1,2} \times (\mathfrak{E}_2 - \mathfrak{E}_1) = \mathbf{n}_{1,2} \times [\mathbf{v} \times (\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_2)] \\ &= \mathbf{v} \cdot (\mathbf{n}_{1,2} (\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_2)) - (\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_2) \cdot (\mathbf{n}_{1,2} \mathbf{v}). \end{aligned} \quad (11)$$

Der Ausdruck  $\mathbf{n}_{1,2} (\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_2)$  ist aber  $-\operatorname{Div} \mathfrak{B}$ , also (4) entsprechend Null; aus (11) folgt daher (10).

Dagegen kann (9) nicht unmittelbar aus der bekannten<sup>2)</sup> Grenzbedingung für die Stetigkeit der Tangentialkomponenten von  $\mathfrak{H}^* = \mathfrak{H} - \mathbf{v} \times \mathfrak{D}$  bei zwei mit derselben Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  bewegten Körpern abgeleitet werden. Aus  $\mathbf{n}_{1,2} \times (\mathfrak{H}_2 - \mathbf{v} \times \mathfrak{D}_2) = \mathbf{n}_{1,2} \times (\mathfrak{H}_1 - \mathbf{v} \times \mathfrak{D}_1)$  folgt nämlich:

$$\mathbf{n}_{1,2} \times (\mathfrak{H}_2 - \mathfrak{H}_1) = \mathbf{n}_{1,2} \times [\mathbf{v} \times (\mathfrak{D}_2 - \mathfrak{D}_1)] = \mathbf{v} \cdot (\mathbf{n}_{1,2} (\mathfrak{D}_2 - \mathfrak{D}_1)) - (\mathfrak{D}_2 - \mathfrak{D}_1) \cdot (\mathbf{n}_{1,2} \mathbf{v}).$$

<sup>1)</sup> In dem Symbol  $\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\partial t}$  (gesprochen: Flächen-de- $\mathfrak{F}$ -partiell-nach-de-te) soll das große Delta (analog den großen Anfangsbuchstaben bei den Flächenoperatoren Grad, Div und Rot) andeuten, daß es sich um eine Änderung von  $\mathfrak{F}$  an einer Sprungfläche handelt; das partielle Delta soll darauf hinweisen, daß eine lokale zeitliche Änderung (für einen ruhenden Raumpunkt, der gerade mit der bewegten Grenzfläche zusammenfällt) gemeint ist. Die Dimension der Flächenoperatoren Grad, Div und Rot ist verschieden von der Dimension der Raumoperatoren grad, div und rot; ebenso weicht die Dimension von  $\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\partial t}$  von der Dimension von  $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t}$  ab.

<sup>2)</sup> A. Einstein und J. Laub, Ann. Physik (4) 28, 445 (1909); M. v. Laue, Die Relativitätstheorie, Bd. 1, 4. Aufl., S. 177/179 (1921).

Der Ausdruck  $n_{1,2}(\mathfrak{D}_2 - \mathfrak{D}_1)$  ist  $\text{Div } \mathfrak{D}$ , also (3) entsprechend gleich  $\sigma$ ; man erhält demnach:

$$n_{1,2} \times (\mathfrak{H}_2 - \mathfrak{H}_1) = \sigma \cdot \mathbf{v} + (\mathfrak{D}_1 - \mathfrak{D}_2) \cdot \mathbf{v}_{n_{1,2}}. \quad (12)$$

Die rechten Seiten von (9) und (12) stimmen nicht überein, und zwar aus folgendem Grunde: (9) ist allgemein gültig; die zur Ableitung von (12) benutzte Stetigkeit der Tangentialkomponenten von  $\mathfrak{H}^*$  setzt aber die Abwesenheit einer Flächenstromdichte  $\mathfrak{j}_n^0$  im mitbewegten Bezugssystem, in dem der Körper ruht, also in seinem „Ruhsystem“ voraus<sup>2)</sup>. (12) gibt also nur einen speziellen Flächenrotor  $(\text{Rot } \mathfrak{H})_{n=0}$ , den man natürlich aus der allgemein gültigen Gl. (9) bei Beachtung der Transformationsgleichungen

$$\sigma = k \left( \sigma^0 + \frac{\mathbf{v} \mathfrak{j}_n^0}{c^2} \right) \quad \text{und} \quad \mathfrak{j}_n = \mathfrak{j}_n^0 + k \sigma^0 \mathbf{v} - (1 - k) \left( \frac{\mathbf{v}}{v} \mathfrak{j}_n^0 \right) \cdot \frac{\mathbf{v}}{v} \quad (13; 14)$$

mit  $k = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$  als Sonderfall für  $\mathfrak{j}_n^0 = 0$  erhalten kann.

Bei Anwendung von (9) ist zu beachten, daß in der relativistischen Stromdichte  $\mathfrak{j}_n$  nur Leitungs- und Konvektions-Flächenstromdichte enthalten sind [siehe (14)], aber nicht die Magnetisierungs- und Röntgenstromdichte. Die Magnetisierungsstromdichten  $\text{rot } \mathfrak{M}$  bzw.  $\text{Rot } \mathfrak{M}$  treten nach (5), (1) und (9) nur bei den  $\mathfrak{B}$ -Wirbeln auf:

$$\text{rot } \mathfrak{B} = \mu_0 \left( \mathfrak{j} + \text{rot } \mathfrak{M} + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} \right) \quad (15)$$

$$\text{Rot } \mathfrak{B} = \mu_0 (\mathfrak{j}_n + \text{Rot } \mathfrak{M} + (\mathfrak{D}_1 - \mathfrak{D}_2) \cdot \mathbf{v}_{n_{1,2}}). \quad (16)$$

Eine besondere Röntgenstromdichte gibt es in der Relativitätstheorie überhaupt nicht; sie ist nach der Transformationsgleichung

$$\mathfrak{M} = k (\mathfrak{M}^0 - \mathbf{v} \times \mathfrak{P}^0) + (1 - k) \left( \frac{\mathbf{v}}{v} \mathfrak{M}^0 \right) \cdot \frac{\mathbf{v}}{v} \quad (17)$$

schon in der Magnetisierungsstromdichte als der Anteil  $k \cdot \text{rot } [\mathfrak{P}^0 \mathbf{v}]$  bzw.  $k \cdot \text{Rot } [\mathfrak{P}^0 \mathbf{v}]$  enthalten. Bei der Berechnung von  $\mathfrak{H}$  aus seinen Quellen und Wirbeln ist daher nach (1) und (9) ein Röntgen-Strom überhaupt nicht zu berücksichtigen; es tritt bei der Bewegung eines im Ruhssystem elektrisch polarisierten Körpers lediglich nach (7) und (17) ein von der Magnetisierung  $\mathfrak{M}$  herrührender Quellen-Anteil  $k \cdot \text{div } [\mathbf{v} \mathfrak{P}^0]$  bzw.  $k \cdot \text{Div } [\mathbf{v} \mathfrak{P}^0]$  auf.

### III. Rotierende Körper

Bei der im Anhang gegebenen Ableitung von (8) wird keine Voraussetzung darüber gemacht, ob die darin vorkommende momentane Lineargeschwindigkeit  $\mathbf{v}$  der Körpergrenzfläche von einer Translations- oder Rotationsbewegung herrührt; die Gln. (9) und (10) gelten daher auch bei rotierenden Körpern.

Will man aber in diesem Fall die auf den rechten Seiten dieser Gleichungen vorkommenden, für ein ruhendes Bezugssystem geltenden Werte von  $\mathfrak{D}$ ,  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{j}_n$  nach

<sup>2)</sup> Diese Angabe ist eindeutig, während die näher liegende Angabe „Abwesenheit einer Flächen-Leitungsstromdichte“ mehrdeutig wäre, da in der Literatur 2 verschiedene Zerlegungen der Gesamtstromdichte in Leitungs- und Konvektionsstromdichte (und daraus resultierend 2 verschiedene Differentialformen des Ohmschen Gesetzes bei bewegten Körpern) vorkommen.

den Transformationsgleichungen

$$\mathfrak{D} = k \left( \mathfrak{D}^0 - \frac{v}{c^2} \times \mathfrak{H}^0 \right) + (1 - k) \left( \frac{v}{v} \mathfrak{D}^0 \right) \cdot \frac{v}{v} \quad (18)$$

$$\mathfrak{H} = k \left( \mathfrak{H}^0 + \frac{v}{c^2} \times \mathfrak{E}^0 \right) + (1 - k) \left( \frac{v}{v} \mathfrak{H}^0 \right) \cdot \frac{v}{v} \quad (19)$$

und (14) berechnen, so ist zu beachten, daß die für das „Ruhsystem“, d. h. in diesem Falle für das mitrotierende Bezugssystem geltenden Werte von  $j_n^0$ ,  $\sigma^0$ ,  $\mathfrak{D}^0$ ,  $\mathfrak{H}^0$  und  $\mathfrak{E}^0$  im allgemeinen völlig verschieden sind von den entsprechenden Werten des „Ruhsystems“ für den Fall, daß der betreffende Körper nicht rotiert. Bei der Rotation haben die einzelnen Körperelemente Relativgeschwindigkeiten gegeneinander, und infolge dieser Rotations-Gegengeschwindigkeiten können ganz wesentliche Abänderungen aller elektrodynamischen Größen eintreten<sup>4)</sup>. Das zeigt z. B. der Kugelkondensator: Im Ruhsystem des nichtrotierenden Kugelkondensators ist das Magnetfeld überall Null; im Ruhsystem des rotierenden Kugelkondensators ist dagegen infolge der Rotations-Gegengeschwindigkeiten im ganzen Raum ein Magnetfeld vorhanden. Ähnliche Unterschiede treten bei den wahren Ladungsdichten und elektrischen Feldstärken einer rotierenden Magnetkugel auf<sup>4)</sup>. Es sind daher bei rotierenden Körpern zunächst die im rotierenden Bezugssystem geltenden Werte von  $j_n^0$ ,  $\sigma^0$ ,  $\mathfrak{D}^0$ ,  $\mathfrak{H}^0$  und  $\mathfrak{E}^0$  gesondert zu ermitteln, darauf die Transformationsgl. (14), (18) und (19) zu benutzen und dann erst die Wirbelgl. (9) und (10) aufzustellen.

#### IV. Bewegungszustand des Bezugssystems<sup>1)</sup>

Bei Anwendung von (9) und (10) in der theoretischen Elektrotechnik ist zu beachten, daß den Maxwell-Minkowski-Gln. (1) ... (4) ein relativistisch berechtigtes Bezugssystem zugrunde liegt, also erfahrungsgemäß ein im Fixsternsystem ruhendes oder dagegen in irgendeiner Richtung mit irgendeiner konstanten Translationsgeschwindigkeit bewegtes Bezugssystem. Wegen der kleinen Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation kann bekanntlich ein an der Erdoberfläche ruhendes Laboratoriums-Bezugssystem in vielen Fällen angenähert als berechtigtes Bezugssystem betrachtet werden. Es ist aber grundsätzlich nicht zulässig, die Gln. (1) bis (4) auf ein mit den üblichen technischen Winkelgeschwindigkeiten gegen die Erdoberfläche rotierendes Bezugssystem anzuwenden. So ist z. B. bei einem rotierenden Magneten die Gl. (3) in einem rotierenden Bezugssystem auch nicht in 1. Annäherung erfüllt<sup>4)</sup>. Angaben darüber, welche Abänderungen an den einzelnen Gln. (1) ... (4) vom Standpunkt der Relativitätstheorie<sup>5)</sup> anzubringen sind, wenn man sie bei rotierenden Körpern auf ein mit den üblichen technischen Winkelgeschwindigkeiten der Erdoberfläche gegenüber rotierendes Koordinatensystem beziehen will, liegen wohl noch nicht vor; e. bleibt daher die Frage offen, ob bzw. mit welcher Annäherung die aus (1) und (2) abgeleiteten Gln. (9) und (10) auf ein rotierendes Bezugssystem angewandt werden dürfen.

<sup>4)</sup> T. Schlomka, Ann. Physik (6) 5, 51 (1949).

<sup>5)</sup> Die Lorentzischen Gleichungen der Elektrodynamik bewegter Körper beziehen sich bekanntlich auf ein absolut (im „Weltäther“) ruhendes Bezugssystem. Die Abänderungen, die an ihnen anzubringen sind, wenn man sie (ohne Einführung der Lorentzischen Ortszeit und Längenkontraktion sowie ohne Einführung von Hilfsgrößen) auf ein rotierendes Koordinatensystem beziehen will, sind leicht anzugeben. Doch lassen sich die dabei auftretenden Zusatzglieder natürlich nicht ohne weiteres auf die relativistischen Gln. (1) ... (4) übertragen.

### V. Flächenwirbel der treibenden elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}^*$ ; Gleitflächen

Da in (10) nur die Normalkomponente der Geschwindigkeit des bewegten Körpers vorkommt, tritt bei Gleitflächen mit  $v_n = 0$  kein elektrischer Flächenwirbel auf. Nun werden aber in der Literatur gerade für derartige Gleitflächen elektrische Flächenwirbel angegeben. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich folgendermaßen auf:

Versteht man, wie in der Relativitätstheorie üblich, unter „elektrisches Feld  $\mathfrak{E}$ “ das Feld, das für einen außerhalb und innerhalb des bewegten Körpers ruhend gedachten Beobachter vorhanden ist, so hat dieses Feld  $\mathfrak{E}$  nach (10) keinen Flächenwirbel an Gleitflächen.

Ebenso hat das „elektrische Feld  $\mathfrak{E}'$ “, das für einen mit dem bewegten Körper innen und außen mitbewegten Beobachter vorhanden ist, nach der (10) entsprechenden Gleichung

$$\text{Rot}' \mathfrak{E}' = -(\mathfrak{B}' - \mathfrak{B}_s) \cdot v'_{n,1,1} \quad (20)$$

gleichfalls keinen elektrischen Flächenwirbel, da ja für den mitbewegten Beobachter die Körpergeschwindigkeit  $v' = 0$  ist. (Beachte jedoch Abschnitt IV.)

Nur bei Benutzung der „treibenden elektrischen Feldstärke“  $\mathfrak{E}^* = \mathfrak{E} + \mathbf{v} \times \mathfrak{B}$  kommt man zu einem Flächenwirbel an Gleitflächen. (2) liefert:

$$\text{rot } \mathfrak{E}^* = -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} + \text{rot} [\mathbf{v} \mathfrak{B}]. \quad (21)$$

Die entsprechende Flächenwirbelgleichung

$$\text{Rot } \mathfrak{E}^* = -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} + \text{Rot} [\mathbf{v} \mathfrak{B}] \quad (22)$$

läßt sich nach (8) und Beachtung von  $B_{n,1,1}^{(1)} = B_{n,1,1}^{(2)}$  umformen in

$$\text{Rot } \mathfrak{E}^* = (\mathfrak{B}_2 - \mathfrak{B}_1) \cdot v_{n,1,1}^{(\text{Gr})} + (v_2 - v_1) \cdot B_{n,1,1} + \mathfrak{B}_1 \cdot v_{n,1,1}^{(1)} - \mathfrak{B}_2 \cdot v_{n,1,1}^{(2)}. \quad (23)$$

Dabei ist  $v_{n,1,1}^{(\text{Gr})}$  die Normalkomponente der Geschwindigkeit der materiellen Grenzfläche.  $v_{n,1,1}^{(\text{Gr})}$  ist also entweder gleich  $v_{n,1,1}^{(1)}$  oder gleich  $v_{n,1,1}^{(2)}$ . Haben die aneinander grenzenden Körper dieselbe Geschwindigkeit, so wird die ganze rechte Seite von (23) Null: Stetigkeit der Tangentialkomponenten von  $\mathfrak{E}^*$  (Abschnitt II).

Bei einer Gleitfläche wird  $v_{n,1,1}^{(\text{Gr})} = v_{n,1,1}^{(1)} = v_{n,1,1}^{(2)}$ ; man erhält also aus (23) die bekannte Gleichung:

$$(\text{Rot } \mathfrak{E}^*)_{\text{Gleitfl}} = (v_2 - v_1) \cdot B_{n,1,1}. \quad (24)$$

In dem meist diskutierten Gleitflächenfall der Unipolarinduktion ruht außen ein Leitungsdraht ( $v_2 = 0$ ) und schleift an einer mit  $\mathbf{v}$  bewegten leitenden Gleitfläche ( $v_1 = \mathbf{v}$ ); man erhält daher aus (24) für den elektrischen Flächenwirbel, der in diesem Fall für den Strom im Leitungsdraht maßgebend ist:

$$(\text{Rot } \mathfrak{E}^*)_{\text{Unipolarind}} = -\mathbf{v} \cdot B_{n,1,1}. \quad (25)$$

Bei allen bisherigen Angaben\*) von  $\text{Rot } \mathfrak{E}^*$  fehlt das 1. Glied  $(\mathfrak{B}_2 - \mathfrak{B}_1) \cdot v_{n,1,1}^{(\text{Gr})}$  der rechten Seite von (23). Alle bisherigen Flächenwirbel-Angaben für

\*) P. Debye, Encykl. d. Math. Wissensch., Bd. V, Teil 2, S. 444 (1910); F. Emde, Elektrotechn. u. Maschinenbau 26, 1119/1120 (1908); 27, 915/918 (1909); 52, 477/479 (1934); Auszüge aus Maxwells Elektrizität, S. 84/85 (1915); M. Abraham, Theorie der Elektrizität, Bd. 1, 7. Aufl., S. 373/378 (1923); Bd. 2, 4. Aufl., S. 273/276 (1920); J. Fischer, Einf. in die klass. Elektrodynamik, S. 77/79 (1936); W. O. Schumann, Elektrische Wellen, S. 42/45 (1948).

$\mathfrak{E}^*$  setzen also voraus, daß  $\frac{\Delta \mathfrak{H}}{\partial t} = 0$  ist, gelten also nur für die Fälle, daß entweder  $v_n = 0$  (Gleitfläche) oder daß der beliebig bewegte Körper nicht magnetisierbar ist. Sie können also z. B. nicht angewendet werden auf die „Seitenflächen der Pole eines Magnetrades“ (Emde\*) 1909, S. 917) oder auf die „Oberfläche von bewegten Eisenkörpern mit  $v_n \neq 0$ , z. B. Polflanken bei Polrädern und Zahnflanken“ (Emde\*) 1934, S. 477) oder auf einen „magnetisierten Eisenquader, der sich quer zum Magnetfeld bewegt“ (rechteckiger Pol einer Maschine; Schumann\*), S. 44). Bei diesen und ähnlichen Fällen ist unbedingt die neue vollständige Gl. (23) für Rot  $\mathfrak{E}^*$  zu benutzen. Auch bei der graphischen Darstellung des von Rot  $\mathfrak{E}^*$  erzeugten Feldes (Schumann\*), S. 43/45) ist Vorsicht am Platz; denn eine derartige Darstellung erweckt zwangsläufig den (falschen!) Eindruck, daß es sich um den Wirbel eines für den ruhenden Beobachter vorhandenen Feldes  $\mathfrak{E}$  handelt, zumal noch die Autoren meiste\*)  $\mathfrak{E}$  statt  $\mathfrak{E}^*$  schreiben! Es sei daher nochmals ausdrücklich auf den wesentlichen Unterschied zwischen Rot  $\mathfrak{E}$  [Gl. (10)] und Rot  $\mathfrak{E}^*$  [Gl. (23)] hingewiesen und eine Gegenüberstellung der speziell bei Gleitflächen ( $v_n = 0$ ) vorhandenen Flächenwirbel gegeben:

$$\text{Rot } \mathfrak{E}_{\text{Gleitfl}} = 0; \text{ Rot } \mathfrak{E}'_{\text{Gleitfl}} = 0; \text{ Rot } \mathfrak{E}^*_{\text{Gleitfl}} = (v_2 - v_1) \cdot B_{n,1}. \quad (26)$$

#### Anhang: Lokaler zeitlicher Feldsprung $\frac{\Delta \mathfrak{H}}{\partial t}$ an bewegter Unstetigkeitsfläche

Zwei aneinander grenzende Körper  $K_1$  und  $K_2$  seien Träger eines Feldes  $\mathfrak{F}$ , das an körperfesten Raumpunkten zeitlich konstant und in den einzelnen Körpern räumlich stetig, an der gemeinsamen Grenzfläche aber unstetig sei. Die beiden Körper mögen sich mit der gemeinsamen Lineargeschwindigkeit  $v$  bewegen und das Feld  $\mathfrak{F}$  mitführen. Dann treten an ruhenden Raumpunkten (lokale) zeitliche Änderungen  $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t}$  des Feldes  $\mathfrak{F}$  auf, die im allgemeinen stetig veränderliche Funktionen der Zeit sind. Nur an den ruhenden Raumpunkten, über die die Grenzfläche gerade hinwegstreicht, springt  $\mathfrak{F}$  plötzlich von einem Wert  $\mathfrak{F}_2$  auf den davon verschiedenen Wert  $\mathfrak{F}_1$ . Wir suchen einen mathematischen Ausdruck für diese (für ruhende Raumpunkte vorhandene) zeitliche  $\mathfrak{F}$ -Änderung an der bewegten Unstetigkeitsfläche. Dazu benutzen wir die bekannte Formel  $\frac{d\mathfrak{F}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t} + (v \text{ grad}) \mathfrak{F}$

für die (substantielle) zeitliche Änderung  $\frac{d\mathfrak{F}}{dt}$  für Punkte, die die Linearbewegung der Körper mitmachen. Da nach Voraussetzung  $\frac{d\mathfrak{F}}{dt} = 0$  ist, wird

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t} = - (v \text{ grad}) \mathfrak{F} = \text{rot } [v \mathfrak{F}] - v \cdot \text{div } \mathfrak{F}. \quad (27)$$

Ersetzen der Raumoperatoren durch die entsprechenden Flächenoperatoren liefert für den (für ruhende Raumpunkte vorhandenen) zeitlichen  $\mathfrak{F}$ -Sprung<sup>1)</sup>  $\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\partial t}$  an der bewegten Grenzfläche die Beziehung:

$$\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\partial t} = - (v \text{ Grad}) \mathfrak{F} = \text{Rot } [v \mathfrak{F}] - v \cdot \text{Div } \mathfrak{F}. \quad (28)$$

Nach der Definition (Emde 1915\*), S. 167)

$$(\mathfrak{M} \text{ Grad}) \mathfrak{B} = \left( \frac{\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2}{2} n_{1,2} \right) \cdot (\mathfrak{B}_2 - \mathfrak{B}_1) \quad (29)$$

folgt unter Beachtung von  $v_1 = v_2 = v$  aus (28):

$$\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\Delta t} = (\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2) \cdot v_{n,1} \quad (8)$$

Der Sprungflächenausdruck (8) ist in der Literatur bisher noch nicht mitgeteilt worden; wir geben daher noch eine zweite Ableitung für ihn.

$ACDA$  sei der Körper  $K_1$ ,  $ABCA$  der Körper  $K_2$ , und  $AC$  die gemeinsame Grenzfläche; beide Körper haben die Geschwindigkeit  $v$ . Unter den obigen Voraus-

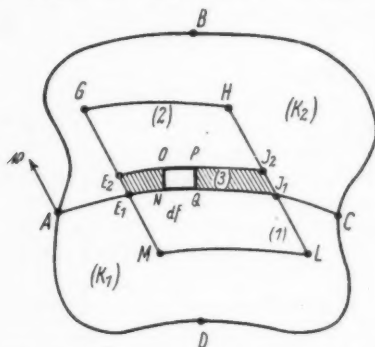


Abb. 1. Zur Ermittlung der für einen ruhenden Beobachter vorhandenen zeitlichen

Feldänderung  $\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\Delta t}$  bei bewegter Grenzfläche  $AC$ . Strecke  $QP = v_{n,1} \cdot \Delta t$

setzungen über das von  $K_1$  und  $K_2$  mitgeführte Feld  $\mathfrak{F}$  fragen wir nach dem Wert von  $\frac{\partial}{\partial t} \int \mathfrak{F} \cdot d\tau$ , wenn das

Integral zu erstrecken ist über den ruhenden, in  $K_1$  gelegenen Raum (1) =  $E_1J_1LM$ , über den ruhenden, vom Grenzflächenstück  $E_1J_1$  in der kleinen Zeit  $\Delta t$  überstrichenen Raum (3) =  $E_1E_2J_2J_1$ , und über den ruhenden, in  $K_2$  gelegenen Raum (2) =  $E_2GHJ_2$ . Ein dosenartiges Volumenelement  $NOPQ$  des Grenzflächenraumes (3) hat die Größe  $v_{n,1} \cdot \Delta t \cdot df$ ; die Zunahme von  $\mathfrak{F}$  in diesem Volumenelement während des Zeitelements  $\Delta t$  ist  $\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2$ , da in dem Raumelement zuerst  $K_2$  mit seinem Feld  $\mathfrak{F}_2$  und nachher  $K_1$  mit seinem Feld  $\mathfrak{F}_1$  ist. Es wird also

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{(MGHL)} \mathfrak{F} \cdot d\tau = \int_{(1)} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t} \cdot d\tau + \int_{(3)} \frac{\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2}{\Delta t} \cdot v_{n,1} \cdot \Delta t \cdot df + \int_{(2)} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t} \cdot d\tau.$$

Beim Grenzübergang  $\Delta t \rightarrow 0$  schrumpft der Grenzflächenraum (3) zur Grenzfläche  $E_1J_1$  zusammen; der Raum (2) erstreckt sich dann bis zur Grenzfläche. Man erhält also für das über den ruhenden Raum  $MGHL$  (einschließlich der bewegten Unstetigkeitsfläche  $E_1J_1$ ) erstreckte Integral:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{(MGHL)} \mathfrak{F} \cdot d\tau = \int_{(1)} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t} \cdot d\tau + \int_{(\text{Grenzfläche } E_1J_1)} \frac{\Delta \mathfrak{F}}{\Delta t} \cdot df + \int_{(2)} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial t} \cdot d\tau \quad (30)$$

mit

$$\frac{\Delta \mathfrak{F}}{\Delta t} = (\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2) \cdot v_{n,1} \quad (8)$$

Herrn Dr. H. Epheser danke ich für einige klärende Besprechungen des Themas.

Hannover, Wilhelm-Busch-Straße 7.

(Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1949.)

# Eine nicht-lineare, phänomenologische Theorie der Supraleitung

Von M. v. Laue

(Mit 1 Abbildung)

## Inhaltsübersicht

Die hier vorgetragene neue Form der phänomenologischen Supraleitungstheorie übernimmt von den älteren Formen die Trennung des Leitungsmechanismus in einen Ohmschen und einen Supraleitungs-Anteil. Sie übernimmt weiter für den letzteren die Londonschen Gleichungen, ersetzt aber den bisher linearen Zusammenhang zwischen Supra-Impuls und Supra-Stromdichte durch einen nichtlinearen, den sie noch in weitem Umfange unbestimmt läßt. Trotzdem kann sie alle wesentlichen Sätze der älteren Theorie, soweit diese sich auf stationäre Fälle beziehen, ganz oder — wie beim Meißnereffekt — in ihren wesentlichen Zügen übernehmen und bleibt dabei in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Wesentliche Unterschiede müßten bei den elektrischen Wechselfeldern auftreten, sofern die Schwingungsamplituden zu groß werden, um in den Bereich der linearen Näherung zu fallen, die für schwache Felder weiterbesteht.

Diese neue Form ist geeignet, die Idee einer maximalen Stromdichte einzubauen und damit der Quantentheorie der Supraleitung entgegen zu kommen.

§1. Londons Theorie der Supraleitung setzt neben den Maxwell'schen Differentialgleichungen zwei Grundgleichungen für den Mechanismus der Supraströmung an, in denen der von mir<sup>1)</sup> als Supra-Impuls bezeichnete, von der Suprastromdichte  $\mathfrak{J}$  abhängige Vektor  $\mathfrak{G}$  auftritt. Sie lauten:

$$\frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial t} = \mathfrak{E}, \quad (1)$$

$$-c \operatorname{rot} \mathfrak{G} = \mathfrak{H}. \quad (2)$$

In der ältesten Fassung der Theorie war mit einem skalaren, nur vom Material und der Temperatur abhängigen Faktor

$$\mathfrak{G} = \lambda \mathfrak{J}. \quad (3)$$

Um auch nicht-kubische, supraleitende Kristalle einzubeziehen, erweiterte ich<sup>2)</sup> diese Beziehung zu

$$\mathfrak{G}_\alpha = \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta} \mathfrak{J}_\beta \quad (\alpha = 1, 2, 3), \quad (4)$$

<sup>1)</sup> M. v. Laue, Theorie der Supraleitung, 2. Aufl. Berlin u. Göttingen (im Druck).

<sup>2)</sup> M. v. Laue, l. c. u. Ann. Physik **3**, 31 u. 40 (1948).  $\mathfrak{G}$  ist dort als Vektor ( $\lambda \mathfrak{J}$ ) bezeichnet.

in welcher  $\lambda_{\alpha\beta}$  einen symmetrischen Tensor zweiten Ranges bedeutet. Kürzlich hat nun Koppe<sup>3)</sup> die Beziehung (3) durch eine nicht-lineare ersetzt, um die Idee einer vom Material und der Temperatur abhängigen Maximal-Stromdichte  $I_m$  einzufügen, auf welche Heisenbergs Quantentheorie der Supraleitung<sup>4)</sup> hinweist. Koppe nimmt an:

$$\mathcal{G} = \lambda \varphi \left( \frac{|\mathcal{J}^I|}{I_m} \right) \cdot \mathcal{J}^I. \quad (5)$$

$\varphi$  bedeutet eine Funktion, welche bei Annäherung des Betrages  $|\mathcal{J}^I|$  an  $I_m$  über alle Grenzen wächst. Außer in der zitierten Veröffentlichung wird Koppe in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften“ von 1949 eine ausführlichere Darstellung geben, welche ich schon im Manuskript einsehen durfte, und aus der ich mit Genehmigung des Verfassers einiges übernehme<sup>5)</sup>.

Koppe berührt aber nicht die eigentliche Grundfrage jeder Theorie der Supraleitung, ob es nämlich ein vom Vektor  $\mathcal{J}^I$  abhängiges Spannungssystem gibt, welches im stationären Fall die Kräfte des Magnetfeldes auf die Träger des Suprastroms aufnimmt und an die Oberfläche des Leiters überträgt, so daß die Materie keine Volumenkräfte erfährt; denn solche Kräfte vertragen sich schlecht mit den Erfahrungen über das Verschwinden des Potentialgefälles bei stationärer Suprastromung und der Unverschiebbarkeit der Stromlinien. Auch ist die in (5) gemachte Annahme, daß  $\mathcal{G}$  und  $\mathcal{J}^I$  gleiche Richtung haben, im nicht-linearen Fall nicht einmal für den kubischen Kristall gewährleistet. Nur, falls  $\mathcal{J}^I$  zu einer Symmetrie-Achse des Kristalls parallel fließt, kann man dies verbürgen, dann freilich auch für nicht-kubische Kristalle. Die folgenden Ausführungen sollen zunächst (§ 2—§ 4) diese Lücken schließen, des weiteren aber auch zeigen, was von den allgemeinen Sätzen der linearen Theorie beim Übergang zur nicht-linearen erhalten bleibt.

§ 2. Wir nehmen die Komponenten  $\mathcal{G}_\alpha$  als umkehrbar eindeutige Funktionen der Komponenten  $\mathcal{J}_\alpha^I$  an, denen wir nur wenige Beschränkungen auferlegen. Die wesentlichste ist, daß das Zeitintegral  $\int^t (\mathcal{J}^I \mathcal{G}) dt$ , welches den Maxwell'schen Gleichungen zufolge die Arbeit des elektromagnetischen Feldes am Mechanismus der Supraleitung mißt, die nur vom Endzustande abhängige Energiedichte  $W^I$  angibt, die mit der Stromdichte  $\mathcal{J}^I$  verbunden ist<sup>6)</sup>. Ohne diese Voraussetzung führte die Theorie auf Energie-Umsetzungen im Supraleiter, von denen das Experiment keine Kunde gibt. Nach (1) ist aber

$$W^I = \int^t \left( \mathcal{J}^I \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t} \right) dt. \quad (6)$$

<sup>3)</sup> H. Koppe, Z. Naturforsch. 4a, 74 (1949).

<sup>4)</sup> W. Heisenberg, Z. Naturforsch. 2a, 185 (1947); Göttinger Nachr. Mathem.-Physik Klasse 1947, S. 23; Z. Naturforsch. 3a, 65 (1949); Ann. Physik 3, 289 (1948).

<sup>5)</sup> Dort setzt Koppe als Beispiel  $\varphi = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\mathcal{J}^I}{I_m}\right)^2}}$  an. Für jede Funktion  $\varphi$

erfüllt (5) die Bedingungen (8).

<sup>6)</sup> Gemeint ist hier und im Folgenden stets die freie Energie.

Also haben wir zu fordern, daß in der Gleichung

$$W^i = \int_0^{\mathcal{G}} (i, dg) = (\mathcal{Z}^i \mathcal{G}) - \int_0^{\mathcal{Z}^i} (g, di) \quad (7')$$

die beiden miteinander verknüpften Integrale nur vom Endzustande abhängen, gleichgültig, auf welchem Wege im Raum der  $\mathcal{G}_\alpha$  oder der  $\mathcal{Z}_\alpha$  man integriert. Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür lauten bekanntlich:

$$\frac{\partial \mathcal{G}_\alpha}{\partial \mathcal{Z}_\beta^i} - \frac{\partial \mathcal{G}_\beta}{\partial \mathcal{Z}_\alpha^i} = 0 \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3). \quad (8)$$

Für den linearen Fall von Gl. (4) gehen sie in die Symmetrieforderung  $\lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\beta\alpha}$  über.

Ferner nehmen wir an: Es liegt zwischen<sup>1</sup> den Vektoren  $\mathcal{G}$  und  $\mathcal{Z}^i$  stets ein spitzer Winkel, so daß, außer für  $\mathcal{Z}^i = 0$

$$(\mathcal{Z}^i \mathcal{G}) > 0 \quad (9)$$

ist. Dann ist notwendig auch

$$W^i > 0, \quad (10)$$

weil wir in Gl. (7) das Integral  $\int_0^{\mathcal{G}} (i, dg)$  längs einer Geraden im  $\mathcal{G}$ -Raum ausführen dürfen, die den Nullpunkt mit dem Endpunkt verbindet. Auf ihr sind überall die Komponenten  $dg_\alpha$  mit positivem Faktor proportional zu den jeweiligen  $g_\alpha$ ,

so daß  $(i, dg) > 0$  ist. Aus dem entsprechenden Grunde ist auch  $\int_0^{\mathcal{Z}^i} (g, di) > 0$ , folglich nach (7):

$$W^i < (\mathcal{Z}^i \mathcal{G}). \quad (11)$$

Die Flächen  $W^i = \text{const.}$  sollen im Raum der  $\mathcal{G}_\alpha$  wie in dem der  $\mathcal{Z}_\alpha$  geschlossene Schalen mit dem Nullpunkt als Mittelpunkt sein<sup>2</sup>). Dies bedeutet u. a. gleichzeitige Vorzeichenumkehr an den Komponenten von  $\mathcal{G}$  mit denen von  $\mathcal{Z}^i$ <sup>3</sup>). Wächst  $\mathcal{Z}^i$  bei festgehaltener Richtung, so soll auch der Betrag  $G$  von  $\mathcal{G}$  zunehmen.

Für hinreichend schwache Stromdichten betrachten wir die lineare Theorie der Gl. (4) als Näherung; gleichzeitig mit  $\mathcal{Z}^i$  wird  $\mathcal{G}$  Null und umgekehrt<sup>10</sup>).

Wir schließen nicht aus, daß im  $\mathcal{Z}^i$ -Raum eine der Flächen  $W^i = \text{const.}$ , obwohl sie überall im Endlichen liegt, unendlich großem  $W^i$  entspricht. Dann kann  $\mathcal{Z}^i$  nie über sie hinaus wachsen. Auch  $\mathcal{G}$  wird an ihr unendlich, weil nach (11) endlichem  $\mathcal{Z}^i$  und  $\mathcal{G}$  auch ein endliches  $W^i$  entspräche.

<sup>7</sup>) Um die Integrationsvariablen von den Integrationsgrenzen zu unterscheiden, benutzen wir für erstere kleine Buchstaben. Zwischen  $g$  und  $i$  besteht also derselbe Zusammenhang, wie zwischen  $\mathcal{G}$  und  $\mathcal{Z}^i$ .

<sup>8</sup>) Nach Koppes Ansatz 5) sind diese Flächen Kugeln. Im kubischen Kristallsystem müßten sie es für kleine  $\mathcal{Z}^i$  sein, weil dann die lineare Gl. (3) gilt, aber nicht für größere  $\mathcal{Z}_\alpha^i$ .

<sup>9</sup>) Letztere Annahme wird im Folgenden nicht benutzt.

<sup>10</sup>) Wie früher begründet, darf die Determinante der  $\lambda_{\alpha\beta}$  von Gl. (4) nicht Null sein; dies verbürgt die Auflösbarkeit der Gleichungen nach den  $\mathcal{Z}_\alpha^i$ .

§ 3. Die folgende Rechnung läßt es zweckmäßig erscheinen,  $W^i$  als skalares Produkt darzustellen mit  $\mathfrak{Z}^i$  als einem der Faktoren. Deswegen führen wir als Rechnungsgröße den Vektor  $\Omega$  durch die Forderung ein:

$$W^i = \frac{1}{2} (\mathfrak{Z}^i \Omega). \quad (12)$$

Er ist Funktion der  $\mathfrak{Z}_\alpha^i$ . Soll aber (siehe (7))

$$\frac{1}{2} (\mathfrak{Z}^i \Omega) = (\mathfrak{G} \mathfrak{Z}^i) - \int_0^{\mathfrak{Z}^i} (g \, di) \quad (13)$$

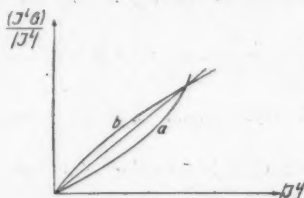


Abb. 1. Zur Auswertung des über eine Gerade im Raum der  $\mathfrak{Z}_\alpha^i$  zu erstreckenden Integrals

$$\int_0^{\mathfrak{Z}^i} (g, d\mathfrak{i}) = \int_0^{\frac{|\mathfrak{Z}^i|}{|\mathfrak{i}|}} \frac{(g \, \mathfrak{i})}{|\mathfrak{i}|} d|\mathfrak{i}|$$

stellt die Abbildung die zu  $d\mathfrak{i}$  parallele Komponente von  $g$ , d. h.  $\frac{(g \, \mathfrak{i})}{|\mathfrak{i}|}$  als Funktion des absoluten Wertes  $|\mathfrak{i}|$  (oder was dasselbe sagt,  $\frac{(\mathfrak{G} \mathfrak{Z}^i)}{|\mathfrak{Z}^i|}$  als Funktion von  $|\mathfrak{Z}^i|$ ) graphisch dar für drei Fälle, bei denen die Integration immer vom Nullpunkt zu demselben Endpunkt  $\mathfrak{Z}^i$  im genannten Raume führt. Nach dem linearen Gesetz (4) ist auch  $\frac{(\mathfrak{G} \mathfrak{Z}^i)}{|\mathfrak{Z}^i|}$  eine lineare Funktion von  $|\mathfrak{Z}^i|$ , entsprechend der hier gezeichneten Geraden. Die Kurven  $a$  und  $b$  stellen zwei typische Abweichungen der Linearität dar.

sein, so empfiehlt es sich, durch Einführung des zu  $\mathfrak{G}$  antiparallelen Vektors

$$\mathfrak{G}' = - \frac{\int_0^{\mathfrak{Z}^i} (g, d\mathfrak{i})}{\frac{1}{2} (\mathfrak{G} \mathfrak{Z}^i)} \cdot \mathfrak{G} \quad (14)$$

$\Omega$  als Summe darzustellen:

$$\Omega = 2 \mathfrak{G} + \mathfrak{G}'. \quad (15)$$

Damit ist in Ergänzung der Definition (12)  $\Omega$  als zu  $\mathfrak{G}$  parallel festgesetzt; jedoch ist das unwesentlich, da es im folgenden nur auf die skalaren Produkte von  $\Omega$  und  $\mathfrak{G}'$  mit  $\mathfrak{Z}^i$  ankommt.

Im linearen Fall der Gl. (4) wird

$$\int_0^{\mathfrak{Z}^i} (g, d\mathfrak{i}) = \int_0^{\mathfrak{Z}^i} \sum_{\alpha\beta} \lambda_{\alpha\beta} i_\alpha d i_\beta = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \lambda_{\alpha\beta} \mathfrak{Z}_\alpha^i \mathfrak{Z}_\beta^i = \frac{1}{2} (\mathfrak{G} \mathfrak{Z}^i) \quad (16)$$

und nach (13) und (14)

$$\mathfrak{G}' = -\mathfrak{G}, \quad \Omega = \mathfrak{G}. \quad (17)$$

Darin liegt der Grund, aus welchem die lineare Theorie den Vektor  $\Omega$  nicht brauchte.

Führt man die Integration  $\int_0^{\mathfrak{Z}^i} (g, d\mathfrak{i})$  wie oben längs einer Geraden im  $\mathfrak{Z}^i$ -Raum aus,

so ist dabei die zu  $di$  parallele Komponente von  $g$  zum Betrage  $|i|$  proportional. (Abb. 1). Ist dieser Zusammenhang statt dessen durch eine Kurve vom Typus  $a$  gegeben, so ist

$$\int_0^{\mathfrak{I}^1} (g, di) < \frac{1}{2} (\mathfrak{G} \mathfrak{I}^1), \quad (18)$$

also nach (14) und (15)

$$|\mathfrak{G}'| < |\mathfrak{G}|, \quad |\mathfrak{Q}| > |\mathfrak{G}| \quad (19)$$

und nach (12)

$$W^1 > \frac{1}{2} (\mathfrak{I}^1 \mathfrak{G}). \quad (20)$$

Im Fall der Kurve  $b$  wäre es umgekehrt.

§ 4. Nun behaupten wir: Der gesuchte Spannungstensor ist gegeben durch die Gleichungen:

$$\Theta_{\alpha\beta} = \mathfrak{I}^1_{\beta} \mathfrak{G}_{\alpha} - \partial_{\alpha\beta} W^1 \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \quad (21)$$

oder, was nach (12) Dasselbe sagt:

$$\begin{aligned} \Theta_{11} &= \mathfrak{I}^1_1 \mathfrak{G}_1 - \frac{1}{2} (\mathfrak{I}^1_1 \mathfrak{Q}_1 + \mathfrak{I}^1_2 \mathfrak{Q}_2 + \mathfrak{I}^1_3 \mathfrak{Q}_3), \\ \Theta_{12} &= \mathfrak{I}^1_2 \mathfrak{G}_1, \quad \Theta_{13} = \mathfrak{I}^1_3 \mathfrak{G}_1 \quad \text{usw.} \end{aligned} \quad (22)$$

Gl. (21) gilt genau so in der linearen Theorie; der Unterschied kommt erst in (22) zum Ausdruck, da wir in der linearen Theorie  $\mathfrak{G}$  statt  $\mathfrak{Q}$  zu schreiben hätten.

Zum Beweise berechnen wir den Vektor  $\text{Div } \Theta$ . Seine  $x_1$ -Komponente wird nach (22)

$$\text{Div}_1 \Theta = \frac{\partial \Theta_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \Theta_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial \Theta_{13}}{\partial x_3} = \sum_1^{12} A_n \quad (23)$$

mit den Benennungen:

$$\begin{array}{llll} A_1 = \mathfrak{I}^1_1 \frac{\partial \mathfrak{G}_1}{\partial x_1} & A_2 = \mathfrak{G}_1 \frac{\partial \mathfrak{I}^1_1}{\partial x_1} & A_3 = -\frac{1}{2} \mathfrak{I}^1_1 \frac{\partial \mathfrak{Q}_1}{\partial x_1} & A_4 = -\frac{1}{2} \mathfrak{Q}_1 \frac{\partial \mathfrak{I}^1_1}{\partial x_1} \\ A_5 = -\frac{1}{2} \mathfrak{I}^1_2 \frac{\partial \mathfrak{Q}_2}{\partial x_1} & A_6 = -\frac{1}{2} \mathfrak{Q}_2 \frac{\partial \mathfrak{I}^1_2}{\partial x_1} & A_7 = -\frac{1}{2} \mathfrak{I}^1_3 \frac{\partial \mathfrak{Q}_3}{\partial x_1} & A_8 = -\frac{1}{2} \mathfrak{Q}_3 \frac{\partial \mathfrak{I}^1_3}{\partial x_1} \\ A_9 = \mathfrak{G}_1 \frac{\partial \mathfrak{I}^1_2}{\partial x_2} & A_{10} = \mathfrak{I}^1_2 \frac{\partial \mathfrak{G}_1}{\partial x_2} & A_{11} = \mathfrak{G}_1 \frac{\partial \mathfrak{I}^1_3}{\partial x_3} & A_{12} = \mathfrak{I}^1_3 \frac{\partial \mathfrak{G}_1}{\partial x_3} \end{array}$$

Nun ist aber, wenn wir nach (15) an passenden Stellen  $\mathfrak{G}'$  einführen:

$$A_1 + A_3 = -\frac{1}{2} \mathfrak{I}^1_1 \frac{\partial \mathfrak{G}'_1}{\partial x_1}$$

$$A_2 + A_9 + A_{11} = \mathfrak{G}_1 \text{div } \mathfrak{I}^1$$

$$A_4 + A_6 + A_8 = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma} \mathfrak{Q}_{\gamma} \frac{\partial \mathfrak{I}^1_{\gamma}}{\partial x_1}$$

$$A_5 + A_{10} + A_7 + A_{12} = -[\mathfrak{I}^1 \text{rot } \mathfrak{G}]_1 - \frac{1}{2} \left\{ \mathfrak{I}^1_2 \frac{\partial \mathfrak{G}'_2}{\partial x_1} + \mathfrak{I}^1_3 \frac{\partial \mathfrak{G}'_3}{\partial x_1} \right\}.$$

Nach (23) ergibt Addition aller dieser Werte

$$\text{Div}_1 \Theta = \mathfrak{G}_1 \text{div } \mathfrak{I}^1 - [\mathfrak{I}^1 \text{rot } \mathfrak{G}]_1 - R$$

$$R = \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \left\{ \mathfrak{I}^1_{\gamma} \frac{\partial \mathfrak{G}'_{\gamma}}{\partial x_1} + \mathfrak{Q}_{\gamma} \frac{\partial \mathfrak{I}^1_{\gamma}}{\partial x_1} \right\} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathfrak{I}^1 \mathfrak{G}') + \sum_{\gamma} \mathfrak{G}_{\gamma} \frac{\partial \mathfrak{I}^1_{\gamma}}{\partial x_1}. \quad (24)$$

Bisher haben wir Gl. (14) noch nicht benutzt. Mit deren Hilfe läßt sich nun zeigen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\mathfrak{J}^i \mathfrak{G}') &= - \int_0^{\mathfrak{J}^i} \sum_{\gamma} g_{\gamma} di_{\gamma} \\ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathfrak{J}^i \mathfrak{G}') &= - \sum_{\gamma} \mathfrak{G}_{\gamma} \frac{\partial \mathfrak{J}_{\gamma}^i}{\partial x_1}. \end{aligned} \quad (24a)$$

Demnach  $R = 0$ . Daraufhin schreiben wir Gl. (24) sogleich in Vektorform:

$$-\text{Div } \Theta = -\mathfrak{G} \text{ div } \mathfrak{J} + [\mathfrak{J}^i \text{ rot } \mathfrak{G}]. \quad (25)$$

Dies unterscheidet sich nicht mehr von der entsprechenden Beziehung in der linearen Theorie, abgesehen von einem hier unberücksichtigten Gliede, welches dort von einer etwaigen Inhomogenität des Leiters herrührte<sup>11)</sup>.

Der Beweis des Impulssatzes verläuft daher des weiteren genau wie früher. Man wandelt Gl. (25) mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung

$$\text{div } \mathfrak{J}^i = -\frac{\partial \varrho^i}{\partial t}$$

und der Gl. (2) um und beruft sich auf die aus der Maxwellschen Theorie wohl-bekannte Beziehung für den elektrischen und den magnetischen Spannungstensor,  $T(\mathfrak{E})$  und  $T(\mathfrak{H})$ ,

$$-\text{Div } (T(\mathfrak{E}) + T(\mathfrak{H})) = \varrho \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathfrak{J} \mathfrak{H}] + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}],$$

in welcher  $\varrho$  die Summe der Dichten  $\varrho^i$  und  $\varrho^0$  für den Supra- und den Ohmschen Strom-Mechanismus,  $\mathfrak{J}$  entsprechend die Summe aus der beiden Stromdichten  $\mathfrak{J}^i$  und  $\mathfrak{J}^0$  bedeutet. Genau wie früher findet man dann als Impulssatz die Gleichung:

$$-\text{Div } (T(\mathfrak{E}) + T(\mathfrak{H}) + \Theta) = \varrho^0 \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathfrak{J}^0 \mathfrak{H}] + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{c} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] + \varrho^i \mathfrak{G} \right). \quad (26)$$

Die an ihn anschließende Diskussion über die Bedeutung von  $\varrho^i \mathfrak{G}$  als Impulsdichte bleibt ebenso unverändert, wie die der aus (21) folgenden Anti-Symmetrie-Relationen

$$\Theta_{23} - \Theta_{32} = [\mathfrak{G} \mathfrak{J}^1]_1 \text{ usw.} \quad (27)$$

<sup>11)</sup> Abgesehen von den  $\mathfrak{J}_n^i$  hängen  $W^i$  und die  $\mathfrak{G}_n$  noch von gewissen Parametern  $p_n$  ab, die ihrerseits mit der Temperatur und von Substanz zu Substanz variieren. Wo die Temperatur ungleichmäßig ist, oder wo zwei Supraleiter aneinander gelötet sind, sind dann die  $p_n$  Funktionen des Ortes. Infolgedessen ist die zweite der Gleichungen (24a) in der folgenden Weise zu ergänzen:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} (\mathfrak{J}^i \mathfrak{G}') = - \sum_{\gamma} \mathfrak{G}_{\gamma} \frac{\partial \mathfrak{J}_{\gamma}^i}{\partial x_1} - \sum_{\gamma} \frac{\partial p_n}{\partial x_1} \int_0^{\mathfrak{J}^i} \sum_{\gamma} \frac{\partial g_{\gamma}}{\partial p_n} di_{\gamma}.$$

Zu den rechten Seiten von (25) und (26) tritt dann der Summand

$$- \sum_n \text{grad } p_n \int_0^{\mathfrak{J}^i} \sum_{\gamma} \frac{\partial g_{\gamma}}{\partial p_n} di_{\gamma}$$

hinzu.

Nur erhält letztere jetzt auch Bedeutung für das kubische System, da auch in ihm (siehe § 1) Supra-Input und Supra-Strömung im allgemeinen nicht mehr dieselbe Richtung haben.

Für den stationären Fall insbesondere folgt aus (26) wegen  $\mathfrak{E} = 0$  und  $\mathfrak{J}^0 = 0$ :

$$\text{Div} (T(\mathfrak{S}) + \Theta) = 0 \quad (28)$$

d. h.: Auf die Materie wirken keine Volumenkräfte.

§ 5. Unterschiede gegen früher treten hingegen auf, wenn wir die Spannungen selbst diskutieren. Dazu verlegen wir für den zu betrachtenden Raumpunkt die  $x_1$ -Achse in die Richtung von  $\mathfrak{J}^1$ . Nach (21) wird dann

$$\begin{aligned} \Theta_{11} &= \mathfrak{J}_1^1 \Theta_1 - W^1, & \Theta_{33} &= \Theta_{33} = -W^1, \\ \Theta_{21} &= \mathfrak{J}_1^1 \Theta_2, & \Theta_{31} &= \mathfrak{J}_1^1 \Theta_3. \end{aligned} \quad (29)$$

Die vier anderen  $\Theta_{\alpha\beta}$  sind Null. Im allgemeinen ist, wie das Auftreten von  $\Theta_{11}$  und  $\Theta_{31}$  zeigt, die Stromlinie keine ausgezeichnete Achse des Tensors; dazu muß vielmehr noch  $\mathfrak{G}$  dieselbe Richtung wie  $\mathfrak{J}_1$  haben. Ist aber diese Bedingung erfüllt, so ist erstens der Tensor symmetrisch und die Stromlinie eine seiner Hauptachsen, zweitens herrscht zwar noch senkrecht zu ihr, wie früher, der Zug  $W^1$  und parallel zu ihr ein Druck. Jedoch ist letzterer gemäß (20) für den durch Kurve  $a$  in Abb. 1 dargestellten Fall kleiner als  $W^1$ , für den Fall  $b$  größer, während er in der linearen Theorie gleich  $W^1$  war. Wir erinnern, daß nur die Kurve  $a$  zu der Idee einer Maximal-Stromdichte paßt.

Auf jeden Fall jedoch hat nach (29) die Kraft, welche ein zur Begrenzung des Leiters paralleler Supra-Strom auf deren Flächeneinheit ausübt, eine senkrecht ins Innere gerichtete Komponente vom Betrage  $W^1$ . Daher lautet die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für die Grenze zwischen Normal- und Supraleiter genau wie früher:

$$W^1 = \frac{f_N - f_S}{V}, \quad (30)$$

und  $f_N$  und  $f_S$  bedeuten dabei die freien Energien pro Mol des Normal- und des Supraleiters,  $V$  das gemeinsamen Molvolumen.

Meist setzt man freilich unter Beschränkung auf „dicke“ Leiter auf die linke Seite dieser Bedingung  $\frac{1}{2} H^2$ , wo  $H^2$  den Betrag der magnetischen Feldstärke in dem betrachteten Punkte der Oberfläche darstellt. Um dies hier abzuleiten, brauchen wir die Theorie des Meißner-Effekts.

§ 6. Wir fragen zu diesem Zwecke nach dem stationären Zustand, der sich einstellt, wenn die Feldgrößen alle nur von der einen Koordinate  $x_2$  abhängen. Um die Divergenzbedingungen  $\text{div} \mathfrak{J}^i = 0$  und  $\text{div} \mathfrak{S} = 0$  zu befriedigen, müssen wir sogleich  $\mathfrak{J}_1^1 = 0$  und  $\mathfrak{S}_2 = 0$  ansetzen.  $\Theta_2$  ist im allgemeinen von Null verschieden.

Gl. (2) ergibt unter diesen Verhältnissen:

$$-c \frac{d\Theta_1}{dx_2} = \mathfrak{S}_2, \quad c \frac{d\Theta_2}{dx_2} = \mathfrak{S}_1. \quad (31)$$

Und die Maxwell'sche Gleichung  $\mathfrak{J}^i = c \cdot \text{rot} \mathfrak{S}$  vereinfacht sich zu:

$$-\mathfrak{J}_1^1 = c \frac{d\mathfrak{S}_2}{dx_2}, \quad \mathfrak{J}_2^2 = c \frac{d\mathfrak{S}_1}{dx_2}. \quad (32)$$

Elimination von  $\mathfrak{S}$  führt auf die Differentialgleichungen:

$$c^2 \frac{d^2 \mathfrak{G}_1}{dx_3^2} = \mathfrak{Z}_1^2, \quad c^2 \frac{d^2 \mathfrak{G}_2}{dx_3^2} = \mathfrak{Z}_2^2, \quad (33)$$

welche sich unter der Annahme (3) auf die bekannte Differentialgleichung

$$\frac{d^2 u}{dx_3^2} - \frac{1}{c^2 \lambda} u = 0$$

reduzierten. Erweitert man die erste Gl. (33) mit  $\mathfrak{G}_1$ , die zweite mit  $\mathfrak{G}_2$ , so ergibt Addition:

$$\mathfrak{G}_1 \frac{d^2 \mathfrak{G}_1}{dx_3^2} + \mathfrak{G}_2 \frac{d^2 \mathfrak{G}_2}{dx_3^2} = \frac{1}{c^2} (\mathfrak{Z}^2 \mathfrak{G})$$

oder nach (31)

$$\frac{d^2}{dx_3^2} (\mathfrak{G}_1^2 + \mathfrak{G}_2^2) = \frac{2}{c^2} (\mathfrak{Z}^2 \mathfrak{G}) + \left( \frac{d\mathfrak{G}_1}{dx_3} \right)^2 + \left( \frac{d\mathfrak{G}_2}{dx_3} \right)^2 = \frac{2}{c^2} (\mathfrak{Z}^2 \mathfrak{G}) + \frac{1}{c^2} \mathfrak{H}^2. \quad (34)$$

Multipliziert man andererseits die untereinander stehenden Gl. in (31) und (32) miteinander, so liefert Addition wegen (7):

$$\frac{dW^1}{dx_3} = \frac{1}{2} \frac{d(\mathfrak{H}^2)}{dx_3}$$

oder bei Einführung der Integrationskonstanten  $C$

$$W^1 = \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 - C. \quad (35)$$

Benutzt man dies in (34), so folgt:

$$\frac{d^2}{dx_3^2} (\mathfrak{G}_1^2 + \mathfrak{G}_2^2) = \frac{2}{c^2} ((\mathfrak{Z}^2 \mathfrak{G}) + W^1 + C). \quad (36)$$

Sobald der funktionale Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{Z}^1$  festgelegt ist, sind auch  $(\mathfrak{Z}^1 \mathfrak{G})$  und  $W^1$  als Funktionen von  $\mathfrak{Z}_1^1$  und  $\mathfrak{Z}_2^1$  bekannt.

Für genügend schwache Felder, d. h. im Bereiche der Näherung (4), sind  $(\mathfrak{Z}^1 \mathfrak{G})$  und  $W^1$  beide proportional zu  $\mathfrak{G}_1^2 + \mathfrak{G}_2^2$ , wobei der Proportionalitätsfaktor noch vom Verhältnis  $\mathfrak{G}_1/\mathfrak{G}_2$  an einer bestimmten Stelle  $x_3$  abhängt. Setzen wir dann  $x_3 = z$ ,  $\mathfrak{G}_1^2 + \mathfrak{G}_2^2 = u(z)$ , so ist nach (34)  $u'' > 0$ , die Kurve  $u(z)$  also überall nach oben konkav. Im Gültigkeitsbereich der Näherung (4) insbesondere nimmt (36) die Form an

$$u'' = A^2 (u + C'),$$

wobei  $C'$  zu  $C$  proportional wird. Diese Gleichung aber hat die Lösung

$$u + C' = B \cdot e^{\pm A(z-z_0)},$$

wo  $B$  eine hier nicht näher zu bestimmende Konstante bedeutet.

Wir benutzen das untere Vorzeichen und wählen in (36)  $C = 0$ , also auch  $C' = 0$ . Bei immer mehr wachsendem  $z$  geht  $u$ , also auch  $\mathfrak{G}_1$  und  $\mathfrak{G}_2$ , immer mehr zu Null. Nach (31) und (32) gehen also auch die Vektoren  $\mathfrak{Z}^1$  und  $\mathfrak{S}$  dabei exponentiell zu Null. In der negativen  $z$ -Richtung hingegen wächst  $(\mathfrak{G}_1^2 + \mathfrak{G}_2^2)$  immer mehr, schließlich über alle Grenzen: es kommt auf den funktionalen Zusammenhang von  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{Z}^1$  an, ob ein unendlicher Wert schon bei endlichem oder erst bei negativ unendlichem  $z$  erreicht wird. Auf jeden Fall aber kann man es durch Wahl von  $z_0$  dahin bringen, daß

$$\mathfrak{H}^2 = c^2 \left( \left( \frac{d\mathfrak{G}_1}{dx_3} \right)^2 + \left( \frac{d\mathfrak{G}_2}{dx_3} \right)^2 \right)$$

bei  $z = 0$ , d. h. bei  $x_3 = 0$ , einen vorgeschriebenen Wert  $H^0$  annimmt. Um dort auch eine vorgegebene Richtung für  $\mathfrak{H}$  zu erzielen, haben wir immer noch die Freiheit, zu Beginn diesen Überlegung das Verhältnis  $\mathfrak{G}_1/\mathfrak{G}_2$  passend zu bestimmen.

Nun erfülle der Supraleiter den Halbraum  $x_3 > 0$ ; bei  $x_3 < 0$  herrsche das homogene Magnetfeld  $H^0$ . Dann gibt dieser Lösungstypus den Meißnereffekt, nämlich die Verdrängung des Feldes aus dem Inneren und seine Beschränkung auf eine gewisse unter der Oberfläche liegende Schutzschicht. Beim Fortschreiten ins Innere klingt das Feld zuletzt auf jeden Fall exponentiell ab.

Gl. (35) enthält erstens die Bestätigung der allgemeinen, in (28) enthaltenen Aussage, daß das Innere kräftefrei bleibt. Denn nach (29) gibt  $W^1$  den Betrag des von der Strömung herrührenden Zuges in der  $x_3$ -Richtung, während bekanntlich  $\frac{1}{2} \mathfrak{H}^2$  der Betrag des Druckes ist, der senkrecht zu einer magnetischen Kraftlinie herrscht. Sie setzen sich nach (35) zu einer von  $x_3$  unabhängigen Spannung zusammen, welche keine Kraft in dieser Richtung hervorruft. Zweitens aber folgt aus (35), daß für die Oberfläche eines dicken Körpers ( $C = 0$ )  $W^1 = \frac{1}{2} H^0$  ist, die Gleichgewichtsbedingung (30) also die gewohnte und experimentell bestätigte Form annimmt:

$$\frac{1}{2} H^0 = \frac{j_N - j_S}{V}. \quad (37)$$

Die gesamte Thermodynamik des Phasenüberganges läßt sich bekanntlich aus ihr ableiten, bleibt also unberührt von der hier vorgenommenen Änderung der Elektrodynamik. Das darf uns nicht wundern; sprach doch die erste, mit einem Kreisprozeß längs der Übergangskurve operierende Begründung<sup>12)</sup> gar nicht von der Elektrodynamik. Im übrigen bleibt es m. E. ein Vorzug unserer Darstellung, daß sie die Tatsache eines magnetischen Schwellenwertes nicht vom Experiment zu entlehnen braucht, sondern aus dem Spannungstensor  $\Theta$  ableitet.

Für eine planparallele Platte ist in (35)  $C$  von Null verschieden. Und zwar ist  $C > 0$ , wenn beiderseits dasselbe Magnetfeld  $H^0$  herrscht: denn dann ist aus Symmetriegründen in ihrer Mitte  $\mathfrak{J}^1 = 0$ , aber  $\mathfrak{H}$  (sofern das Feld die Platte durchdringt) von Null verschieden. Es ist  $C < 0$ , wenn man einen Strom durch die Platte leitet, weil in diesem Fall in ihrer Mitte  $\mathfrak{H} = 0$  und  $\mathfrak{J}^1$  von Null verschieden ist. In beiden Fällen folgt aus (36) eine von (37) abweichende Gleichgewichtsbedingung; die Unterschiede treten natürlich nur für dünne Platten mit unvollkommenem Meißnereffekt zutage. Die Grenzfeldstärke, welche dünne Supraleiter noch gerade ertragen, hängt also, wie in der linearen Theorie, mit ihren Dimensionen zusammen, läßt sich jedoch erst berechnen, wenn der Zusammenhang von  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^1$  bekannt ist. Aber qualitativ zeigt unsere Überlegung, daß die Grenzfeldstärke für dünne Leiter im Magnetfeld über dem Schwellenwerte liegt, wie auch nach der linearen Theorie.

§ 7. Dieselbe Überlegung läßt sich auf einen geraden Draht übertragen, den ein Strom in der Längsrichtung durchfließt, sofern seine Richtung mit einer kristallographischen Drehachse zusammenfällt. Dann ist nämlich  $\mathfrak{G}$  parallel zu  $\mathfrak{J}^1$ ; sonst entbehrte das Problem der achsialen Symmetrie, welche unsere Überlegung ermöglicht.

Wir führen Zylinderkoordinaten  $r, \vartheta, z$  ein und nehmen die Beträge  $G$  und  $I^1$  der zu  $z$  parallelen Vektoren  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^1$  als Funktionen von  $r$  allein an.  $\mathfrak{H}$  hat die

<sup>12)</sup> H. Casimir, *Physica* 1, 306 (1934).

$\vartheta$ -Richtung und den Betrag  $H$ . Gl. (2) ergibt:

$$c \cdot \frac{dG}{dr} = H, \quad (38)$$

und die Maxwellsche Theorie fügt hinzu:

$$I = \frac{c}{r} \frac{d(rH)}{dr}. \quad (39)$$

Elimination von  $H$  ergibt:

$$\frac{c^2}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left( r \frac{dG}{dr} \right) = I \quad \text{oder} \quad r \frac{dG}{dr} = \frac{1}{c^2} \int_0^r r \cdot I \cdot dr \quad (40)$$

$G$  nimmt also mit wachsendem  $r$  zu, ebenso  $I$  (Meißner effekt). Multiplikation der Gleichungen (38) und (39) und Integration nach  $r$  ergibt andererseits als Analogon zu (35):

$$W^l = \frac{1}{2} H^2 + \int_0^r \frac{H^2}{r} dr + W^l_0. \quad (41)$$

Die Integrationskonstante  $W^l_0$  bedeutet die Energiedichte in der Achse.

Wir wenden (41) nun auf die Oberfläche des Drahtes ( $r = R$ ) an. Dort herrscht die Feldstärke  $H^0$ .

Ist  $R$  groß gegen eine passend zu definierende Eindringtiefe  $E$ , so ist das Integral in (41) höchstens von der Größenordnung  $H^{02} \cdot \frac{E}{R}$ , also klein gegen den ersten Summanden. Dasselbe gilt von  $W^l_0$ , so daß wir von der Gleichgewichtsbedingung (30) wieder auf (37) geführt werden.

Aber es kann auch  $W^l_0 \gg H^{02}$  sein. Dazu muß freilich schon  $W^l \gg H^{02}$  sein, so daß der Drahtradius mit der Eindringtiefe mindestens vergleichbar, wenn nicht klein dagegen sein muß. § 8 kommt darauf zurück.

§ 8. Wir wenden uns dem Fall einer (natürlich richtungsabhängigen) Maximalstromdichte  $I_m$  zu. (Kurve  $a$  in Abb. 1.) Dann endet im Raum der  $\mathfrak{Z}_2$  die Schar der Flächen  $W^l = \text{const.}$  mit einer im Endlichen liegenden, an welcher  $W^l$  unendlich groß wird (§ 2). Ist nun nahe der Oberfläche  $x_2 = 0$  des in § 6 betrachteten unendlich dicken Supraleiters  $\mathfrak{Z}_1$  wenig unter  $I_m$ , während, was sich durch passende Koordinatenwahl immer erreichen läßt,  $\mathfrak{Z}_2 = 0$  ist, so fällt nach (33)  $\mathfrak{G}_2$  mit wachsendem  $x_2$  nicht, wie in der linearen Theorie, exponentiell ab, sondern wesentlich langsamer, nämlich nach einer Parabel, so daß nach (31)  $\mathfrak{S}_2$  lineare Funktion von  $x_2$  wird. Dies bedingt eine größere Dicke der Schutzschicht, als bei rein exponentiellem Abfall zu erwarten wäre<sup>12)</sup>. Und so muß es ja auch sein, da nach der Maxwellschen Theorie zur Abschirmung des Feldes  $H^0$  unter allen Umständen ein zu den Kraftlinien senkrechter Flächenstrom der Stärke  $c \cdot H^0$  erforderlich ist.

Beim Drahte von § 7 liegt unter diesen Voraussetzungen die Feldstärke an der Oberfläche,  $H^0$ , bestimmt unter dem Wert  $RI_m/2c$ . Wächst  $I$  bis nahezu auf  $I_m$ , so ist  $W^l$  an der Oberfläche, dann aber nach (41) auch längs der Achse und überhaupt im Inneren, trotz dieses Grenzwertes für  $H^0$  sehr viel größer als  $\frac{1}{2}H^{02}$ . Der Strom erfüllt dann den Querschnitt nahezu gleichförmig.

<sup>12)</sup> An Figuren erläutert dies H. Koppe in dem zitierten Aufsatz in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften“ 1949.

Was geschieht nun, wenn wir dem Drahte von außen Strom zuführen und die Stromstärke mehr und mehr steigern? Bestimmt können wir trotz der für den Suprastrom geltenden Maximal-Stromdichte jede beliebige Stromstärke erzwingen; nur hört dabei einmal die Supraleitung auf. Ist nun durch den Maximalwert  $I_m$  der thermodynamischen Bedingung (30) eine andere, mit ihr konkurrierende Bedingung an die Seite gesetzt?

Dies ist zu verneinen. Schon bevor die Stromdichte an der Oberfläche den Wert  $I_m$  erreicht (im Inneren ist sie wegen des Meißner-effektes immer noch kleiner), wächst dort die Energiedichte  $W^1$  bis auf den durch (30) festgelegten Höchstwert. Das ist von größter Bedeutung für das Verständnis der Heisenbergschen Theorie.

In ihr soll die Maximal-Dichte  $I_m$  beim Sprungpunkt Null sein, mit sinkender Temperatur dann zunächst wachsen, aber nach Überschreitung eines Maximums wieder abfallen, um beim Temperatur-Nullpunkt wieder Null zu werden. Der magnetische Schwellenwert hingegen wächst nach allen Messungen vom Sprungpunkt an mit abnehmender Temperatur monoton. Bisher konnte dieser Unterschied als Widerspruch jener Theorie gegen die Erfahrung erscheinen. Unsere Überlegung beseitigt diesen Einwand. Bei Annäherung an den Temperatur-Nullpunkt wird, sofern Heisenbergs Theorie Recht hat, jeder Supraleiter „dünn“ gegen die Eindringtiefe; damit verliert der magnetische Schwellenwert mehr und mehr an Bedeutung.

§ 9. Die „Silsbeesche Hypothese“<sup>14)</sup>, derzufolge gerade die Stromstärke die Supraleitung zerstört, welche an der Leiter-Oberfläche den Schwellenwert hervorruft, besteht also nach diesen unseren Überlegungen nur für hinreichend dicke Supraleiter zu Recht. Vielleicht hängt es damit zusammen, daß die Messungen sie selten voll bestätigten. Leider sind die meisten Beobachtungen an polykristallinem Material gemacht, haben also für diese Untersuchung im besten Fall qualitativen Wert.

§ 10. Für die Übereinstimmung dieser nicht-linearen Theorie mit der Erfahrung ist es schließlich wesentlich, daß die schon von London abgeleiteten Sätze für Dauerströme in Ringen in ihr gelten. Dies aber ist in der Tat der Fall. Man kann den Beweis, den ich früher für die lineare Theorie von Gl. (4) gab<sup>15)</sup>, ohne weiteres übernehmen, da er von dem Zusammenhang zwischen  $\mathcal{G}$  und  $\mathcal{J}^1$  keinen Gebrauch macht.

<sup>14)</sup> F. B. Silsbee, Journ. Washington Academy of Science 6, 597 (1916); Pap. Bur. of Standards 14, 301 (1917).

<sup>15)</sup> Siehe I. c. Ann. Physik 3, 31 (1948), Abschnitt II. Man braucht nur statt  $(\lambda \mathcal{J}^1)$  die neue Bezeichnung  $\mathcal{G}$  zu setzen.

Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1949.)

## „Natürliche Maßeinheiten“ und Elektrodynamik

Von U. Stille

### Inhaltsübersicht

An einem speziell gewählten Satz „natürlicher Maßeinheiten“, der neben drei mechanischen und einer thermischen je eine elektrische und magnetische elementare Grundeinheit enthält, wird gezeigt, wie die unterschiedliche Größendefinition für elektrische und magnetische Größen auf der Basis von 3, 4 oder 5 Grundgrößen sich im Bereich der Atomphysik auswirkt. Dabei ergibt sich eine einfache atomphysikalische Darstellung und Deutung der für die 5-Grundgrößen-Auffassung der Elektrodynamik charakteristischen Größe  $\gamma$ .

Als „natürliche Maßeinheiten“ stellte Planck<sup>1)</sup> Einheiten für Länge, Masse, Zeit und Temperatur auf, welche er ausschließlich aus der Gravitationskonstanten  $f$ , der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c_0$ , dem Wirkungsquantum  $h$  und der Boltzmannschen Konstanten  $k$ , d. h. lediglich aus universellen und als unveränderlich angesehenen Konstanten, ableitete. Rüchardt<sup>2)</sup> wies darauf hin, daß diese Planckschen natürlichen Maßeinheiten, deren Beträge um viele Größenordnungen von den in der Physik der Elementarteilchen auftretenden abweichen, diesen elementaren Beträgen angepaßt werden können, wenn man statt der Gravitationskonstanten  $f$  das Produkt  $\gamma' \cdot f$  einführt; dabei bedeutet  $\gamma'$  eine dimensionslose Konstante von der Größenordnung  $10^{10}$ , die in kosmologischen Betrachtungen<sup>3)</sup> als Maßzahl des Weltalters gegenüber einer geeignet gewählten Elementarzeit erscheint. Jordan<sup>4)</sup> begründete ein ähnliches System von „natürlichen Maßeinheiten mit einer Elementarlänge, einer Elementarmasse, einer Elementarzeit und einer Elementartemperatur als Grundeinheiten, welches er aus dem „klassischen“ Elektronenradius  $r_0$  und den Konstanten  $c_0$ ,  $h$  und  $k$  entwickelte.

Diese verschiedenen Systeme enthalten nur Elemente der mechanischen und thermischen Erscheinungen, nämlich neben der Elementartemperatur lediglich drei mechanische (eine geometrische, eine kinematische und eine dynamische) Grundeinheiten. Die Gesetzmäßigkeiten der Elektrodynamik können also in diesem Rahmen nur in mechanistischer Beschreibung, d. h. auf der Basis von 3 Grundgrößen dargestellt werden. Entsprechend der heute sich anbahnenden 5-Grundgrößen-Auffassung der Elektrodynamik<sup>4)</sup> wären bei Einbeziehung der Vorgänge im elektromagnetischen Feld den gerade genannten 4 Elementareinheiten noch eine elementare elektrische und eine elementare magnetische Grund-

<sup>1)</sup> M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig 1913, S. 167.

<sup>2)</sup> E. Rüchardt, Sitzber. Bayer. Akad. Wiss. Math.-Naturwiss. Abt. vom 4. 7. 1947; J. Brandmüller, E. Gora u. E. Rüchardt, Optik 3, 92 (1948).

<sup>3)</sup> Siehe z. B. P. Jordan, Physik. Z. 45, 183, 233 (1944).

<sup>4)</sup> Siehe z. B. A. Sommerfeld, Ann. Physik (5) 36, 335 (1939); Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. III, Wiesbaden 1948, S. 48; U. Stille, Abh. Braunschw. Wiss. Ges., Band I, Heft 1 (1949).

einheit hinzuzufügen. Ein solches System von 6 natürlichen Grundeinheiten läßt sich beispielsweise aus den 6 Konstanten  $c_0$ , Protonenmasse  $m_p$ ,  $h$ , Elektronenladung  $e$ , Kernmagneton  $\mu_K$  und  $k$  in einfacher Weise herleiten. Wir wollen zu diesem Zweck hier einmal als Elementarlänge die Compton-Wellenlänge des Protons ( $\approx$  Reichweite der Kernkräfte<sup>3)</sup>), als Elementarmasse die Protonenmasse, als Elementarzeit die reziproke Compton-Frequenz des Protons, als Elementarladung die Ladung des Protons, als elementare magnetische Polstärke diejenige Polstärke, welche, mit entgegengesetzten Vorzeichen im Abstand der Elementarlänge angeordnet, ein Dipolmoment vom  $2\pi$ -fachen Betrag des Kernmagnetons  $\mu_K$  ergibt, und als Elementartemperatur diejenige Temperatur  $\vartheta$ , deren energetisches Äquivalent  $k\vartheta$  gleich der Ruhenergie des Protons ist, annehmen:

$$l = \frac{h}{m_p c_0} \quad (1)$$

$$m = m_p \quad (2)$$

$$\tau = \frac{h}{m_p c_0^2} = \frac{l}{c_0} \quad (3)$$

$$e = e \quad (4)$$

$$p = 2\pi \frac{\mu_K}{l} = \mu_K \frac{m_p c_0}{h} \quad (5)$$

$$\vartheta = \frac{m_p c_0^2}{k} = \frac{h/\tau}{k} \quad (6)$$

( $\hbar = h/2\pi$ : Einheit des quantenmechanischen Drehimpulses).

In der Beschreibung der Elektrodynamik mit 5 Grundgrößen, in der die magnetischen Größen unabhängig von den elektrischen Größen eingeführt und definiert werden, tritt neben der elektrischen Feldkonstanten  $\epsilon_0$  und der magnetischen Feldkonstanten  $\mu_0$  als charakteristische Größe die dimensionsbehaftete Feldkonstante  $\gamma = c_0 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$  in allen Verknüpfungsgleichungen zwischen elektrischen und magnetischen Größen auf<sup>4)</sup>. Im Bereich der von uns gerade definierten elementaren Einheiten lautet die entsprechende Relation

$$e p = \gamma \alpha \hbar, \quad (7)$$

in der  $\alpha$  die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante bedeutet. Die explizite Annahme einer unabhängigen magnetischen Grundgröße und die entsprechende Einführung der magnetischen Elementareinheit  $p$  trägt z. B. auch dem Auftreten eines magnetischen Momentes beim Neutron — einem nicht-geladenen Elementarteilchen — Rechnung.

Wir wollen weiter hier für den Augenblick die 6 elementaren Einheiten  $l$ ,  $m$ ,  $\tau$ ,  $e$ ,  $p$  und  $\vartheta$  als Grundeinheiten eines natürlichen Maßsystems betrachten. Dabei zeigt sich zweierlei. Einmal weisen die atomaren Konstanten, gemessen in den aus diesen abgeleiteten natürlichen Einheiten, sehr einfache Zahlenwerte auf; in der Tabelle sind einige Beispiele zusammengestellt worden. Zum andern ergeben sich über die Gleichungen (5) und (7) und die in der Tabelle aufgeführten Definitions-

<sup>3)</sup> W. Finkelburg, Naturwiss, 34, 53 (1947).

<sup>4)</sup> Da Sommerfeld die magnetische Polstärke als eine von der hier benutzten Polstärke dimensionsverschiedene Größe definiert [ $p^*$  (Sommerfeld) =  $p/\mu\mu_0$ ], ist die von ihm eingeführte Größe  $\Gamma$  auf ein Dimensionssystem  $LMTQP^*$  (Dim [ $\Gamma$ ] =  $LT^{-1}QP^{*-1}$ ) zu beziehen, welches sich von dem hier zugrunde gelegten und für die oben genannte Größe  $\gamma$  zweckmäßigen Dimensionssystem  $LMTQP$  (Dim [ $\gamma$ ] =  $L^2 M^{-1} TQP$ ) unterscheidet [ $P^*$  (Sommerfeld) =  $L^3 MT^{-2} P^{-1}$ ]; siehe z. B. bei U. Stille, Abh. Wiss. Ges. Braunschweig.

Tabelle \*)

Zahlenwerte von atomaren Konstanten, gemessen in den abgeleiteten Einheiten des „natürlichen“ Systems ( $l, m, \tau, e, p, \theta$ )

Lf. Nr.	Konstante	Definitionsbeziehung der Konstanten	Zahlenwert der Konstanten	gemessen in der natürlichen Einheit
1	Vakuumlichtgeschwindigkeit $c_0$		1	$l \tau^{-1}$
2	Elektrische Feldkonstante $\epsilon_0$		$\frac{1}{2\alpha}$	$l^{-3} m^{-1} \tau^2 p^2$
3	Magnetische Feldkonstante $\mu_0$		$\frac{2}{\alpha}$	$l^{-3} m^{-1} \tau^2 p^2$
4	Charakteristische Konstante $\gamma$	$\gamma^2 = \epsilon_0 \mu_0 c_0^2$	$\frac{1}{\alpha}$	$l^{-2} m^{-1} \tau e p$
5	Elektronenladung $e$		1	$e$
6	Elektronenmasse $m_0$		$\frac{m_0}{m_p}$	$m$
7	Plancksches Wirkungsquantum $h$		1	$l^2 m \tau^{-1}$
8	Boltzmannsche Konstante $k$		1	$l^2 m \tau^{-2} \theta^{-1}$
9	Einheit d. quantenmechan. Drehimpulses $\hbar$	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$\frac{1}{2\pi}$	$l^2 m \tau^{-1}$
10	Kernmagneton $\mu_K$	$\mu_K = \frac{\mu_0}{2\gamma} \cdot \frac{e}{m_p} \cdot \hbar$	$\frac{1}{2\pi}$	$l p$
11	Bohrsches Magneton $\mu_B$	$\mu_B = \frac{\mu_0}{2\gamma} \cdot \frac{e}{m_0} \cdot \hbar$	$\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{m_p}{m_0}$	$l p$
12	Erste Strahlungskonstante $c_1$	$c_1 = \hbar c_0^2$	1	$l^4 m \tau^{-2}$
13	Zweite Strahlungskonstante $c_2$	$c_2 = \frac{\hbar c_0}{k}$	1	$l \theta$
14	Compton-Wellenlänge des Elektrons $\Delta\lambda_C$	$\Delta\lambda_C = \frac{h}{m_0 c_0}$	$\frac{m_p}{m_0}$	$l$
15	„Klassischer“ Elektronenradius $r_0$	$r_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{m_0 c_0^2}$	$\frac{\alpha}{2\pi} \cdot \frac{m_p}{m_0}$	$l$
16	Bohrer Wasserstoffradius $a_0$	$a_0 = \frac{\epsilon_0}{\pi} \cdot \frac{h^2}{m_0 e^2}$	$\frac{1}{2\pi\alpha} \cdot \frac{m_p}{m_0}$	$l$
17	Rydberg-Konstante $R_\infty$	$R_\infty = \frac{m_0 e^4}{8\epsilon_0^2 c_0 h^3}$	$\frac{\alpha^2}{2} \cdot \frac{m_p}{m_0}$	$l^{-1}$
18	Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante $\alpha$	$\alpha = \frac{1}{2\epsilon_0 c_0} \cdot \frac{e^2}{h}$	$\alpha$	1

beziehungen für die Größe  $\gamma$ , welche in der makrophysikalischen Elektrodynamik sich als Quotient aus Stromstärke  $I$  und ihrer magnetischen Randspannung  $\oint \vec{H} \cdot d\vec{s}$  darstellt, gleichfalls einfache und anschauliche atomphysikalische Ausdrücke, welche das Bohrsche bzw. Kernmagneton, das Verhältnis Wirkungsquantum zu Elementarladung und eine charakteristische Länge enthalten:

$$\gamma = \frac{I}{\oint \vec{H} \cdot d\vec{s}} = \frac{\mu_B}{r_0 (h/e)} = \frac{\mu_K}{l (h/e)}. \quad (8)$$

\*) Bez. der Zahlenwerte der Konstanten, gemessen in makrophysikalischen Einheiten, siehe z. B. U. Stille, Z. Physik 125, 174 (1948).

Das hier diskutierte natürliche Maßsystem ist selbstverständlich nur eines von vielen aus 6 elementaren Grundeinheiten aufzubauenden Systemen. Es zeichnet sich unter diesen allerdings durch seine zweckmäßige Folgerichtigkeit aus. Die Grundeinheiten wurden hier so festgelegt, daß die Zahlenwerte von wichtigen Grundkonstanten (z. B.  $c$ ,  $h$ ,  $k$ ) gleich Eins werden und die Zahlenwerte von mechanischen ( $\hbar$ ) oder magnetischen Momenten ( $\mu_B$ ,  $\mu_K$ ) den Faktor  $1/2\pi$  enthalten<sup>7)</sup>.

Wir wollen noch für den Bereich der Elektrodynamik zwei Folgerungen ziehen. Dabei können wir also vom physikalischen Wärmeverhalten und somit der thermischen Grundeinheit ganz absehen.

Will man auch für den Bereich der Atom- und Kernphysik die magnetischen Erscheinungen auf elektrische zurückführen, d. h. eine unabhängige magnetische Grundgröße aufgeben, so wird  $\gamma$  per definitionem dimensionslos gleich Eins<sup>8)</sup>. Dadurch ist die elementare Polstärke direkt mit der Elementarladung verknüpft (Zeile 4 der Tabelle):

$$p \rightarrow p_4 = \alpha l^2 m \tau^{-1} e^{-1}. \quad (5a)$$

Man gelangt so zur Darstellung der Elektrodynamik mit 4 Grundgrößen und reduziert folgerichtig die Zahl der unabhängigen Grundeinheiten um eine.

Geht man andererseits zur mechanistischen Beschreibung des elektromagnetischen Feldes, d. h. zu einer Behandlung mit 3 Grundgrößen zurück, so werden für den Fall der symmetrischen (Gauß zugeschriebenen) Darstellung die beiden Feldkonstanten  $\epsilon_0$  und  $\mu_0$  per definitionem dimensionslos gleich Eins und  $\gamma$  gleich  $c_0$ <sup>9)</sup>. Dementsprechend sind die elektrische und die magnetische Grundeinheit direkt auf die 3 mechanischen Grundeinheiten zurückzuführen (Zeilen 2 und 3 der Tabelle):

$$e \rightarrow e_3 = \sqrt{2\alpha} l^{1/2} m^{1/2} \tau^{-1} \quad (4b)$$

und

$$p \rightarrow p_3 = \sqrt{\frac{\alpha}{2}} l^{1/2} m^{1/2} \tau^{-1}. \quad (5b)$$

Die Zahl der unabhängigen Grundeinheiten vermindert sich um zwei.

Da die Temperatur eine nicht für das einzelne Partikel, sondern nur für eine große Zahl von Teilchen im statistischen Mittel definierte Größe ist, wird von verschiedenen Autoren<sup>9)</sup> an Stelle dieser Temperaturgröße die sogenannte „molare Temperatur“ bevorzugt, die über das ideale Gasgesetz als spezifischer Energieinhalt (und zwar bezogen auf das Mol) eingeführt wird und somit die Dimension Energie/Masse besitzt. Durch eine solche Rückführung der Größe Temperatur auf rein mechanische Größen, welche allerdings für die makroskopische Kontinuumsphysik wenig zweckmäßig erscheint, würde entsprechend die thermische Grundeinheit entfallen und in atomistischer Darstellung  $k$  durch die Loschmidt'sche Konstante  $N_L$  zu ersetzen sein. In der Auffassung, daß das „Mol“ keine Massen-, sondern eine abzählbare Stoffmengengröße sei, läßt sich die Eliminierung der Temperatur als selbständiger Grundgröße folgendermaßen ausdrücken: die kontinuumsstheoretische Grundgröße „Temperatur“ wird durch die auf den

<sup>7)</sup> Würde man beispielsweise eine Elementarmasse  $m' = m/2\pi = m_p/2\pi = 292 m_p$  [≈ Masse des  $\pi$ -Mesons; U. Stille, Z. Physik. 125, 204 (1948)] und eine magnetische Elementarpolstärke  $p' = p/2\pi = \mu_K/l$  wählen, so würden  $h$  und  $k$  den Zahlenwert  $2\pi$  und umgekehrt  $\hbar$  und  $\mu_K$  den Zahlenwert 1 erhalten.

<sup>8)</sup> Siehe z. B. bei U. Stille, Abh. Braunsch. Wiss. Ges. Band I, Heft 1 (1949).

<sup>9)</sup> z. B. E. Bodea, Das Kalantaroff-Giorgische Maßsystem, Berlin u. München 1943, S. 97.

atomistischen Aufbau der Materie zugeschnittene Grundgröße „Stoffmenge“ ersetzt, für welche die Loschmidtsche Zahl  $L$  charakteristisch ist.

Ganz allgemein läßt sich folgendes feststellen. Wenn man ein neues physikalisches Gebiet erschließt, welches nach seinen Erscheinungen und Gegebenheiten eine neue, aus den zuvor behandelten Gebieten nicht bekannte oder erklärbar physikalische Qualität enthält, muß man nach einem diese neue Qualität erfassenden Meßverfahren suchen und — was vom Standpunkt der allgemeinen Formulierung und Darstellung der neuen Gesetzmäßigkeiten aus gesehen äquivalent ist — über ein solch neues Grundmeßverfahren eine entsprechende neue Grundgröße einführen. So hat sich in der Physik, ausgehend von der reinen Geometrie, über die Kinematik und die Dynamik (welche drei Teile man heute unter dem Namen Mechanik zusammenzufassen pflegt), über die Thermodynamik, die Elektrizität und den Magnetismus die Zahl der Grundmeßverfahren und Grundgrößen auf 6 erhöht, wozu unter Einschuß der subjektiv wertenden Photometrie eine 7. Grundgröße tritt. Folgerichtige und abgestimmte Maßsysteme ergeben sich dann aus einer entsprechenden Anzahl von Grundeinheiten, wobei die Art der Grundeinheiten durch die zugehörigen Grundgrößen vorgegeben ist, die Wahl ihrer Beträge dagegen nach praktischen oder meßtechnischen Gesichtspunkten getroffen wird. Läßt sich der Wesensinhalt eines bestimmten Gebietes physikalisch in den Rahmen der charakteristischen physikalischen Qualitäten eines anderen Gebietes einfügen, wie es beispielsweise in der makrophysikalischen Elektrodynamik bei der Erklärung der magnetischen Erscheinungen durch elektrische Elemente geschieht, so ist die charakteristische Grundgröße des betreffenden Gebietes direkt auf die Größen des anderen Gebietes definitionsmäßig zurückzuführen; d. h. die Zahl der Grundgrößen — und damit zwangsläufig auch die der Grundeinheiten — reduziert sich um eine.

Es sei zum Schluß ausdrücklich betont, daß die hier vorgetragenen Überlegungen nicht der Propagierung eines neuen Maßsystems dienen sollen, von denen wir schon eine ausreichende Zahl in Gebrauch finden — abgesehen davon, daß natürliche Maßeinheiten dieser Art für die Praxis unbrauchbar sind, vielmehr allenfalls für eine von materiellen Stoffeigenschaften unabhängige „Aufbewahrung“ oder Realisierung der Grundeinheiten, sowie für vereinfachende atomphysikalische Überlegungen eine Bedeutung besitzen können. Die vorausgegangenen Betrachtungen sollten hingegen an einem speziellen Beispiel zeigen, daß und wie sich die verschiedenen Auffassungen und Darstellungsarten der Elektrodynamik mit 3, 4 oder 5 Grundgrößen im Bereich der Atomphysik genau so darbieten und auswirken, wie in der makroskopischen Kontinuumsphysik. Insbesondere erweist es sich auch hier wieder, daß dieser ganze Problemkreis eine Frage der Größendefinition ist und die Einheiten nur die sekundäre Rolle jeweils passend zu der Größeneinführung zu wählender Elemente spielen. Die für die 5-Grundgrößen-Auffassung der Elektrodynamik charakteristische Größe  $\gamma$  erhält dabei auch eine atomphysikalisch sinnfällige Deutung:  $\gamma$  ergibt sich beispielsweise als verknüpfende Größe zwischen dem als magnetische Größe eingeführten Bohrschen Magneton  $\mu_B$  und dem nur elektrische und mechanische Elemente enthaltenden Produkt aus Elektronenradius  $r_0$  und  $h/e$ .

Braunschweig, Physikalisch-Technische Anstalt des Vereinigten Wirtschaftsgebiets.

(Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1949.)

Die  
werden  
phänom  
eines ä  
stanter  
Grenz  
und de  
im Auf  
Ausbre

Die  
lichen  
herigen  
zeigte  
gänge  
strahlu  
stromm  
seine T  
der Lo  
Eindrin  
Temper  
Größen  
daß di  
scheint  
Theorie  
Fortsch  
effekte  
donsch

1) I  
2) I  
3) I  
4) I  
5) I

Ann

## Abkühl- und Einschaltvorgänge an Supraleitern nach der von Laueschen Theorie<sup>1)</sup>

Von Gerhard U. Schubert

(Mit 4 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

Die Grundgleichungen der v. Laueschen Elektrodynamik des Supraleiters werden für zeitlich veränderliche Eindringtiefe gelöst. Damit ergibt sich eine phänomenologische Beschreibung des Meissner-Effektes. Es wird das Anlegen eines äußeren homogenen Magnetfeldes an einen supraleitenden Halbraum konstanter Temperatur untersucht, indem eine den Stetigkeitsbedingungen an der Grenzfläche genügende Lösung der Maxwell'schen Gleichungen im Außenraum und der v. Laueschen Gleichungen im Supraleiter hergeleitet wird, die für  $t \rightarrow \infty$  im Außenraum zu einem homogenen Magnetfeld führt. Dabei kann man auch die Ausbreitung einer elektromagnetischen Wellenfront im Supraleiter studieren.

### Einleitung

Die in einem supraleitenden, kubisch kristallisierenden, reinen Metall möglichen stationären Felder und Ströme werden in Übereinstimmung mit den bisherigen Experimenten durch die Theorie von F. London<sup>2)</sup> beschrieben. Nun zeigte aber v. Laue<sup>3)</sup> 4), daß man zum Verständnis gewisser instationärer Vorgänge (Hochfrequenzwiderstand der Supraleiter und Verhalten gegen Ultrarotstrahlung) einen Ohmschen Strommechanismus neben dem Londonschen Suprastrommechanismus in die Theorie einführen muß. Dabei formuliert v. Laue seine Theorie so allgemein, daß die Eindringtiefe, die charakteristische Konstante der Londonschen Theorie, eine Funktion der Zeit und des Ortes sein darf. Die Eindringtiefe ist nach Messungen von Shoenberg<sup>5)</sup> und anderen Forschern bei Temperaturen, die einige zehntel Grad unter dem Sprungpunkt liegen, von der Größenordnung  $10^{-5}$  cm und wächst bei Annäherung an den Sprungpunkt so stark, daß die Extrapolation auf Unendlich am Sprungpunkt selber als berechtigt erscheint. M. v. Laue macht in seiner ersten Arbeit über die erweiterte Londonsche Theorie<sup>3)</sup> eine Bemerkung, daß man unter Umständen die Entstehung und das Fortschreiten des von W. Meissner entdeckten magnetischen Verdrängungseffektes verfolgen könne, wenn man die Grundgleichungen der erweiterten Londonschen Theorie mit zeitlich veränderlicher Eindringtiefe lösen würde. Da

<sup>1)</sup> Habilitationsschrift der T. H. München.

<sup>2)</sup> F. London, Une conception nouvelle de la supraconductibilité. Paris 1937.

<sup>3)</sup> M. v. Laue, Ann. Physik (5) 42, 65 (1942).

<sup>4)</sup> M. v. Laue, Theorie der Supraleitung. Berlin u. Göttingen 1947.

<sup>5)</sup> D. Shoenberg, Nature 143, 434 (1939).

v. Laue hierauf nicht weiter eingeht, erscheint es angebracht, dieser Anregung einmal nachzugehen. Dies soll im ersten Teil der vorliegenden Arbeit geschehen.

Einen interessanten instationären Vorgang stellt der Versuch von Kikoin und Gubar<sup>6)</sup> über das Verhalten einer supraleitenden Kugel konstanter Temperatur im magnetischen Wechselfeld dar. Dabei erfährt die Kugel durch das Umschalten des Magnetfeldes ein Drehmoment. Die Erklärung dieser Erscheinung durch die beiden Autoren war unzureichend. Sie wurde erst von W. Meissner<sup>7)</sup> unter konsequenter Verwendung der v. Laueschen Theorie der ponderomotorischen Kräfte auf den Supraleiter gegeben. Die Meissnerschen Arbeiten<sup>7)</sup> führten nun zu folgenden Fragen: Wie ist der räumlich-zeitliche Verlauf des elektromagnetischen Feldes und der Ströme in einem Supraleiter konstanter Temperatur beim Einschalten eines äußeren Magnetfeldes? Kann man die Kraftdichte im Supraleiter aus einem Lorentz-invarianten Energie-Impulstensor ableiten? Im zweiten Teil dieser Arbeit wird ein Einschaltvorgang untersucht, während die Aufstellung des Energie-Impulstensors in einer besonderen Veröffentlichung gebracht wird<sup>7a)</sup>.

Folgendes möchte ich aber noch besonders betonen: Die v. Laueschen Gleichungen können nur durch die Quantentheorie begründet werden. Gerade deshalb ist es wichtig zu zeigen, was die v. Lauesche Theorie zu leisten vermag.

### Die Grundgleichungen der v. Laue-Londonschen Theorie

Ebenso wie v. Laue will ich das Lorentzsche Maßsystem verwenden und außerdem  $\epsilon = 1$  und  $\mu = 1$  annehmen, so daß nur eine elektrische Feldgröße  $\mathfrak{E}$  und eine magnetische  $\mathfrak{H}$  auftreten. Die Ohmsche Stromdichte sei  $\mathfrak{J}^0$ , die Suprastromdichte  $\mathfrak{J}^1$ ;  $\varrho^0$  und  $\varrho^1$  seien die entsprechenden Ladungsdichten. Die Grundgleichungen lauten dann:

$$\text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} \quad (\text{I})$$

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \left( \mathfrak{J}^0 + \mathfrak{J}^1 + \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} \right) \quad (\text{II})$$

$$\text{div } \mathfrak{H} = 0 \quad (\text{III})$$

$$\text{div } \mathfrak{E} = \varrho^0 + \varrho^1 \quad (\text{IV})$$

$$\text{div } \mathfrak{J}^0 + \frac{\partial \varrho^0}{\partial t} = 0 \quad (\text{V})$$

$$\text{div } \mathfrak{J}^1 + \frac{\partial \varrho^1}{\partial t} = 0 \quad (\text{VI})$$

$$\mathfrak{J}^0 = \sigma \mathfrak{E} \quad (\text{VII})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\lambda \mathfrak{J}^1) = \mathfrak{E} \quad (\text{VIII})$$

$$\text{rot } (\lambda \mathfrak{J}^1) = -\frac{1}{c} \mathfrak{H}. \quad (\text{IX})$$

<sup>6)</sup> J. K. Kikoin u. S. W. Gubar, J. phys. USSR, **3**, 333 (1940).

<sup>7)</sup> W. Meissner, Vortrag auf der intern. Physikertagung in Zürich 1948 sowie Ber. Bayer. Akad. Wiss. **1948**, 321.

<sup>7a)</sup> G. U. Schubert, Ann. Physik (6) **6**, 163 (1949).

Dabei ist  $\lambda$  die von London eingeführte charakteristische Größe. Man verwendet stattdessen auch öfters die reziproke Eindringtiefe:

$$\beta = \frac{1}{c\sqrt{\lambda}}. \quad (I)$$

Ich habe eingangs schon betont, daß  $\lambda$  eine Orts- und Zeitfunktion sein darf. Der Ohmsche Strommechanismus wird durch die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  charakterisiert. Dieses  $\sigma$  ist sicher nicht gleich demjenigen ( $\sigma_{\text{norm}}$ ), das sich nach Zerstörung der Supraleitfähigkeit durch ein überkritisches Magnetfeld messen läßt. Nach der v. Laueschen<sup>8)</sup> Deutung der Hochfrequenzversuche von MacLennan und Mitarbeitern<sup>9)</sup> sinkt  $\sigma$  beim Abkühlen um 0,2 Grad unter den Sprungpunkt auf 75% des Wertes am Sprungpunkt. Dagegen schließt Heisenberg<sup>10)</sup> aus seiner Elektronentheorie der Supraleitung auf eine Zunahme von  $\sigma$  um 100%. Beiden Theorien ist eine im Vergleich zu der Änderung von  $\lambda$  bei Temperatursenkung am Sprungpunkt sehr langsame Veränderlichkeit von  $\sigma$  gemeinsam. Es soll deshalb in erster Näherung  $\sigma = \text{const}$  angenommen werden und zwar gleich dem Wert von  $\sigma_{\text{norm}}$  am Sprungpunkt. Übrigens ist bei den ins Auge gefaßten Temperatursenkungen auch  $\Delta\sigma_{\text{norm}}/\Delta T \sigma_{\text{norm}} \ll \Delta\lambda/\Delta T \lambda$  (— bedeutet Mittelung).

Die Gl. (VIII) wird als Ausdruck für die dem Suprastrommechanismus anhaftende Trägheit Beschleunigungsgleichung genannt. Wie in der Optik müßte man strenggenommen auch die Trägheit des Ohmschen Stromes berücksichtigen. In diesem Falle ist Gl. (VII) zu ersetzen durch:

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{\sigma} \mathfrak{J}^0 + \frac{\partial}{\partial t} (\lambda \mathfrak{J}^0). \quad (\text{VIIa})$$

$\lambda$  ist die  $\lambda$  entsprechende Größe. Da  $\lambda/\lambda$  schätzungsweise  $< 0,01$  ist, vernachlässigt man die Glieder mit  $\lambda$  meistens.

## 1. Teil: Zum magnetischen Verdrängungseffekt nach Meissner

Wenn man es unternimmt, das Entstehen und Fortschreiten des Meissner-effektes zu beschreiben, dann ist es erforderlich,  $\lambda$  als Funktion der räumlich-zeitlich veränderlichen Temperatur zu betrachten. Die Kenntnis von  $\lambda = \lambda(T)$  wird, solange wir bei der phänomenologischen Theorie bleiben wollen, durch Experimente vermittelt. Hier sind vor allem die schon erwähnten Shoenberg-schen Messungen heranzuziehen. Man muß allerdings, wie bereits betont, auf  $\lambda = \infty$  am Sprungpunkt extrapolieren. Mit sinkendem  $T$  nimmt  $\lambda$  dann sehr rasch kleine Werte an. Die eben angeschriebenen Grundgleichungen sind mit räumlich-zeitlich veränderlichem  $\lambda$  zu lösen. Ich will dabei die Aufgabe so vereinfachen, daß die charakteristische Erscheinung der Feldverdrängung in ihren wesentlichen Zügen beschrieben wird. Hierzu dienen die folgenden Annahmen:

1. Die Temperatur im Supraleiter soll beim Abkühlen nur eine Funktion der Zeit sein. Deshalb ist  $\lambda = \lambda(t)$ . Abb. 1 zeigt schematisch den Temperaturverlauf im Supraleiter.

In Wirklichkeit ist im Supraleiter beim Abkühlen ein räumlich-zeitlich veränderliches Temperaturfeld vorhanden. Jedoch ist es nach den Experimenten

<sup>8)</sup> M. v. Laue, Z. Physik **124**, 135 (1947).

<sup>9)</sup> Mc Lennan, A. C. Burton, A. Pitt u. J. O. Wilhelm, Proc. Roy. Soc. London **186**, 52 (1932) u. **188**, 245 (1932).

<sup>10)</sup> W. Heisenberg, Z. Naturforsch. **3a**, 65 (1948).

von Meissner und Heydenreich für das Zustandekommen des magnetischen Verdrängungseffektes in einem Hohlzylinder gleichgültig, ob dieser von innen oder von außen abgekühlt wird. Ich will deshalb von der Ortsabhängigkeit der Größe  $\lambda$  absehen. Die Zeitveränderlichkeit ist dagegen notwendig und, wie sich zeigen wird, auch hinreichend zur Beschreibung des Meissnereffektes.

2. Gewöhnlich schließt man aus der Theorie der Wärmeübertragung auf eine unendliche Abkühlzeit entsprechend einer exponentiellen Abkühlungsformel.

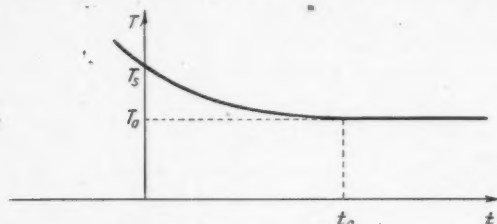


Abb. 1. Abkühlungskurve.  $T_s$  = Sprungpunkttemperatur,  $T_0$  = Endtemperatur,  $t_0$  = Abkühlzeit

Nach einer gewissen Zeit  $t_0$ , die ich Abkühlzeit nennen will, wird sich jedoch keine Temperaturdifferenz zwischen Supraleiter und dem Kryostaten mehr messen lassen. Ich nehme also  $T = T_0 = \text{const}$  für  $t > t_0$  an.

Über die Funktion  $\lambda = \lambda(t)$  kann ausgesagt werden, daß  $\lambda = \infty$  für  $t = 0$  ist und daß  $\lambda$  mit

wachsendem  $t$  monoton auf  $\lambda_0 = \lambda(t_0) = \lambda(T_0)$  abnimmt, um dann konstant zu bleiben. So kann man z. B. bei Zugrundelegung der in Abb. 1 gezeichneten Kurve und unter Verwendung einer passend zu wählenden Konstante  $a$

$$\lambda = \lambda_0 \left( \frac{a t_0}{t} \right) \quad \text{für } 0 \leq t \leq t_1 \quad t_1 \ll t_0 \quad (2)$$

setzen. Der Bereich  $t_1 < t < t_0$  interessiert, wie sich zeigen wird, weniger. Für  $t > t_0$  ist nach dem oben Gesagten  $\lambda = \lambda_0$ .

3. Die Abkühlung soll so langsam erfolgen, daß in Gl. (II) der Verschiebungsstrom  $\partial f / \partial t$  vernachlässigt werden kann, was auch schon durch den hohen Wert von  $\sigma$  ( $\sim 10^{19} \text{ sec}^{-1}$ ) gerechtfertigt erscheint.

4. Die Thermodynamik des Phasenüberganges  $n \rightarrow s$  soll nicht berücksichtigt werden; denn zur Behandlung zeitlich veränderlicher Vorgänge, die nicht unendlich langsam vor sich gehen, bedürfte es einer Thermodynamik der irreversiblen Prozesse im Zwischenzustand. Es kommt mir hier nur darauf an zu zeigen, wie die v. Lauesche Elektrodynamik die Feldverdrängung beschreibt. Unter diesen Voraussetzungen erhält man durch Elimination der elektrischen Feldstärke und der Stromdichten aus dem Grundgleichungen:

$$\Delta \mathfrak{H} - \frac{\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} - \frac{1}{c^2 \lambda(t)} \mathfrak{H} = 0. \quad (3)$$

Diese Gleichung will ich auf einen möglichst einfach gestalteten Supraleiter anwenden, um zu einigermaßen übersichtlichen Formeln für die Feldverdrängung zu kommen, da nur das Charakteristische der Erscheinungen hervorgehoben werden soll. Ich betrachte zunächst einen supraleitenden unendlichen Halbraum, dessen Grenzfläche an das Vakuum die  $y, z$ -Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems  $x, y, z$  ist. Der Supraleiter erstreckt sich in Richtung der positiven  $x$ -Achse. Alle Größen seien von  $y$  und  $z$  unabhängig. Vor der Unterschreitung des

Sprungpunktes sei überall ein homogenes Magnetfeld parallel zur Grenzfläche vorhanden. Man hat die Gl. (3) zu lösen, wobei die Anfangswerte

$$H_x = H_z = 0 \quad H_y = H_0 \quad \text{für } t = 0 \quad (4)$$

und die Randwerte

$$H_x = H_z = 0 \quad H_y = H_0 \quad \text{für } x = 0 \quad (5)$$

vorgeschrieben sind. Deswegen werden  $H_x = H_z = 0$  für alle  $x$  und  $t$ . Zur Berechnung von  $H_y$  sind dimensionslose Koordinaten bequem:

$$X = \frac{x}{c\sqrt{\lambda_0}} = \beta_0 x \quad (6)$$

$$W = \frac{t}{\sigma\lambda_0} \quad (7)$$

$$\lambda_0 = f(W). \quad (8)$$

Für das Beispiel (2) ist:

$$f(W) = \left(\frac{W}{\tau_0}\right) \quad 0 \leq W \leq \tau_1 \quad f(W) = 1 \quad W > \tau_0 \quad \tau_0 = \frac{t_0}{\sigma\lambda_0}, \quad \tau_1 = \frac{t_1}{\sigma\lambda_0}.$$

Aus Gl. (3) wird mit den dimensionslosen Koordinaten:

$$\mathcal{M}(H_y) \equiv \frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} - \frac{\partial H_y}{\partial W} - f(W) H_y = 0. \quad (9)$$

Dabei ist für die linke Zeite symbolisch der Differentialoperator  $\mathcal{M}$  geschrieben worden. Diese Differentialgleichung ist, soviel ich feststellen konnte, in der mathematischen Physik bisher nicht diskutiert worden. Man kann durch eine einfache Modifikation der Greenschen Funktion der Wärmeleitungsgleichung (vgl. etwa Sommerfeld<sup>11)</sup>) die Greensche Funktion für das eben formulierte Problem erhalten:

$$G(X, \xi, W, \tau) = [4\pi(\tau - W)]^{-1/2} \exp\left(-\int_0^{\tau-W} f(w) dw\right) \cdot \left[\exp\left(-\frac{(X-\xi)^2}{4(\tau-W)}\right) - \exp\left(-\frac{(X+\xi)^2}{4(\tau-W)}\right)\right]. \quad (10)$$

$G$  genügt, wie sich durch Ausdifferenzieren sofort nachprüfen läßt, der zu (9) adjungierten Differentialgleichung:]

$$N(G) \equiv \frac{\partial^2 G}{\partial X^2} + \frac{\partial G}{\partial W} - f(W) G = 0. \quad (11)$$

Für  $W \rightarrow \tau$  hat  $G$  den Charakter einer  $\delta$ -Funktion:

$$\lim_{W \rightarrow \tau} G = \begin{cases} 0 & \text{für } X \neq \xi \\ \infty & \text{für } X = \xi \end{cases} \quad \lim_{W \rightarrow \tau} \int_{\xi-\varepsilon}^{\xi+\varepsilon} G dX = 1 \quad (12)$$

Bei der Aufstellung von  $G$  habe ich vom Spiegelungsprinzip so Gebrauch gemacht, daß

$$G = 0 \quad \text{für } X = 0 \quad (13)$$

ist. Der Greensche Satz lautet hier ebenso, wie in der Theorie der Wärmeleitungsgleichung:

$$\int_{(V)} \{v \mathcal{M}(u) - u N(v)\} dX dW = \int_{(S)} \left\{ v \frac{\partial u}{\partial X} - u \frac{\partial v}{\partial X} \right\} \cos(n, X) - u v \cos(n, W) \Big| ds. \quad (14)$$

<sup>11)</sup> A. Sommerfeld, Partielle Differentialgleichungen der Physik, Leipzig 1947.

Dabei ist in dem hier zu untersuchenden Fall ( $F$ ) der in Abb. 2 schraffierte Streifen und ( $C$ ) seine Randkurve;  $\cos(n, X)$  und  $\cos(n, W)$  sind die Richtungscos der äußeren Normalen,  $ds$  das stets positive Bogenelement. Gl. (14) liefert bei Berücksichtigung von (9), (11), (12) und (13) folgende Integraldarstellung für das Magnetfeld im Supraleiter:

$$H_y(\xi, \tau) = \int_0^\infty [H_y(X, W) G(X, \xi, W, \tau)]_{W=0} dX + \int_0^\tau [H_y(X, W) \frac{\partial}{\partial X} G(X, \xi, W, \tau)]_{X=0} dW. \quad (15)$$

Die Berechnung der Stromdichten will ich beim unendlich ausgedehnten  $SL$  nicht durchführen, da sich dabei Konvergenzschwierigkeiten ergeben, die sich nur dadurch beseitigen lassen, daß man ein inhomogenes, im Unendlichen hinreichend

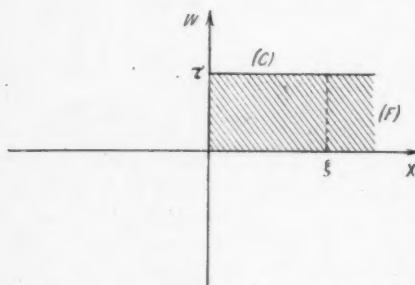


Abb. 2. Zur Anwendung des Greenschen Satzes

stark verschwindendes Anfangsmagnetfeld annimmt. Wie die Potentialtheorie zeigt, kann ein solches Feld nicht von  $x$  allein abhängen. Ich will hierauf nicht weiter eingehen, sondern nach dem unendlichen Halbraum einen durch zwei parallele Ebenen begrenzten Supraleiter im homogenen Anfangsmagnetfeld untersuchen, bei dem die Konvergenzschwierigkeiten entfallen. Der physikalische Grund für die Divergenzen liegt in dem unendlichen magnetischen Fluß, der bei der Feldverdrängung einen unendlichen Strom erzeugen würde.

Die Anwendung der Gl. (15) erfolgt nun getrennt für die Zeitintervalle  $0 \leq t \leq t_0$  und  $t \geq t_0$ .

$$a) \quad 0 \leq t \leq t_0 \text{ d. h. } 0 \leq W \leq \tau_0 \left( \tau_0 = \frac{t_0}{\lambda_0 \sigma} \right).$$

Trägt man in die Integraldarstellung (15) die Anfangs- und Randwerte sowie die Greensche Funktion (10) ein, so folgt nach einfacher Zwischenrechnung, bei der man im Integral längs der  $W$ -Achse ( $\tau - W$ ) als neue wieder mit  $W$  bezeichnete Variable einführt:

$$H_y(\xi, \tau) = H_0 \exp(-F(\tau)) \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}}\right) + \frac{H_0 \xi}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\tau W^{-1/2} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4W} - F(W)\right) dW \quad (16)$$

$$F(\tau) = \int_0^\tau f(w) dw \quad \Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\zeta^2) d\zeta.$$

Die Funktion  $F$  werde ich neben  $f$  noch öfters verwenden.  $\Phi$  ist das Fehlerintegral. Daß  $H_y(0, \tau) = H_0$  ist, wie es die Randbedingung (5) verlangt, sieht man durch Anwendung der Substitution  $\varphi = \xi/2\sqrt{W}$  im Integral über  $W$  und Grenzübergang  $\xi \rightarrow 0$ .

Was nun vor allem interessiert, ist das Einsetzen des Meissner-Effektes. Die Formel (16) muß also für kleine Zeiten ausgewertet werden. Dabei ergeben

sich asymptotische Entwicklungen. Diese sind nur dann brauchbar, wenn

$$\tau \ll \xi, \tau \ll \xi^2$$

gilt. In den ursprünglichen Koordinaten bedeutet das ( $\sigma \sim 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ ,  $\lambda \sim 10^{-21} \text{ sec}^2$ ):

$$(15) \quad t \ll \frac{\sigma}{c} \sqrt{\lambda_0} x (\sim 10^{-7} x \quad x \text{ in cm} \quad t \text{ in sec}) \quad t \ll \frac{\sigma}{c^2} x^2 (\sim 10^{-2} x^2).$$

Die asymptotische Entwicklung des Fehlerintegrals ist bekannt (vgl. z. B. Magnus und Oberhettinger<sup>12</sup>). Das zweite Integral habe ich wiederholt partiell integriert. Es ergab sich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \xi W^{-1/2} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4W} - F(W)\right) dW \approx \exp(-F(\tau)) \left\{ 1 - \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}}\right) \right. \\ \left. + \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{\tau^{1/2}}{\xi^3} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\tau}\right) \left[ f(\tau) \left(1 - \frac{12\tau}{\xi^2} + \frac{180\tau^2}{\xi^4} \dots\right) \right. \right. \\ \left. + (f(\tau)^2 - f'(\tau)) \frac{4\tau^2}{\xi^2} \left(1 - \frac{30\tau}{\xi^2} \dots\right) \right. \\ \left. \left. + (f(\tau)^3 - 3f(\tau)f'(\tau) + f''(\tau)) \frac{16\tau^4}{\xi^4} (1 - \dots) + \dots \right] \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

Für das Magnetfeld findet man folgende asymptotische Entwicklung, die ich für das Beispiel (2) auch in den ursprünglichen Koordinaten schreiben will:

$$H_y(\xi, \tau) \approx H_0 \exp(-F(\tau)) \left\{ 1 + \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{\tau^{1/2}}{\xi^3} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\tau}\right) \left[ f(\tau) \left(1 - \frac{12\tau}{\xi^2} \dots\right) + \dots \right] \right\}. \quad (18)$$

$$H_y(x, t) \approx H_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{t}{a t_0}\right) \frac{t}{\sigma \lambda_0}\right) \left\{ 1 + \frac{8c^2}{\sqrt{\pi} \sigma^{1/2} \lambda_0} \cdot \frac{t}{a t_0} \cdot \frac{t^{1/2}}{x^3} \exp\left(-\frac{\sigma}{c^2} \frac{x^2}{t}\right) \left[ 1 - \frac{16c^2}{\sigma} \frac{t}{x^2} \dots \right] \right\}. \quad (19)$$

Der Faktor  $\exp(-F(\tau))$  entspräche einer überall gleichmäßigen Feldabnahme. Das zweite Glied in der geschweiften Klammer bewirkt, daß die Feldabnahme am Rande schwächer ist als im Innern, daß das Feld also von innen nach außen gedrängt wird. Ich will mich hier mit dieser Bemerkung begnügen und erst nach Behandlung des durch zwei Ebenen begrenzten Supraleiters das Einsetzen des Meissner-Effektes genauer diskutieren. Zuvor möchte ich aber erst die Annäherung an den stationären Zustand untersuchen.

Der Supraleiter sei also jetzt auf die Temperatur  $T_0$  abgekühlt und werde konstant auf dieser Temperatur gehalten. Es ist nun die Frage, in welcher Weise sich der stationäre Zustand, den man mit Hilfe der ursprünglichen London'schen Theorie beschreiben kann, einstellt. Es sei:

$$(16) \quad b) \quad t > t_0.$$

Am bequemsten ist es, für  $t = t_0$  von neuem mit der Zeitählung zu beginnen. Ich habe also jetzt Gl. (9) zu lösen mit

$$f(W) = 1 \quad (20)$$

und der Anfangsbedingung

$$H_y = H_1(X) \text{ für } W = 0, \quad (21)$$

<sup>12</sup> W. Magnus u. F. Oberhettinger, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik. Berlin 1943.

sowie der Randbedingung

$$H_y = H_0 \text{ für } X = 0. \quad (22)$$

Dabei ist  $H_1(X)$  das gerade bei Beendigung der Abkühlung vorhandene Feld. Es ergibt sich aus Gl. (16) mit  $\tau = \tau_0$  und nachträglicher Einführung von  $X$  statt  $\xi$ . Daß in der Formel für  $H_1$  noch ein Integral auftritt, stört nicht weiter. Die gesuchte Lösung ist nun wieder durch die Gl. (15) und (16) bei Beachtung von (20) gegeben:

$$H_y(\xi, \tau) = \exp(-\tau) \frac{1}{\sqrt{4\pi\tau}} \int_0^\infty H_1(X) \left[ \exp\left(-\frac{(X-\xi)^2}{4\tau}\right) - \exp\left(-\frac{(X+\xi)^2}{4\tau}\right) \right] dX \\ + \frac{H_0}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \xi W^{-1/2} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4W} - W\right) dW. \quad (23)$$

Dabei habe ich im zweiten Integral  $W$  statt  $(\tau - W)$  geschrieben. Es interessiert nun das Verhalten von  $H_y$  für

$$\tau \gg \xi, \quad \tau \gg \xi^2 \text{ d. h. } t \gg \frac{\sigma}{c} \sqrt{\lambda_0} x \ (\sim 10^{-7} x) \quad t \gg \frac{\sigma}{c^2} x^2 \ (\sim 10^{-2} x^2).$$

Das bedeutet übrigens keine besondere Einschränkung, wenigstens was die Beschreibung der physikalischen Vorgänge betrifft; denn ich habe oben gezeigt, daß im Innern des Supraleiters eine viel stärkere Feldabnahme als am Rande stattfindet, so daß bei Beendigung der Abkühlung das Feld aus dem Innern im wesentlichen verdrängt ist. An Rande hingegen finden auch nach diesem Zeitpunkt noch Feldänderungen statt. Um die Vorgänge am Rande bei Annäherung an den stationären Zustand handelt es sich hier also. Die obige Ungleichung ist dabei leicht zu erfüllen ( $x < 10^{-3}$  cm!).

Das erste Glied der rechten Seite von (23) ist von der Größenordnung  $\exp(-\tau)$ . Setzt man  $H_1$  aus (16) (mit  $\tau = \tau_0$ ) ein, so kann man durch recht umständliche Rechnungen — im wesentlichen handelt es sich um wiederholte partielle Integrationen — eine asymptotische Entwicklung gewinnen, die aber weniger wichtig ist. Das zweite Glied in Gl. (23) läßt sich umformen:

$$\int_0^\tau \xi W^{-1/2} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4W} - W\right) dW = \int_0^\infty \int_\tau^\infty. \quad (24)$$

Aus dem Integral von  $\tau$  bis  $\infty$  habe ich durch wiederholte partielle Integration eine asymptotische Entwicklung hergeleitet, die hier nicht interessiert. Ich benutze nur das Ergebnis, daß die Reihe mit dem Faktor  $\exp(-\tau)$  multipliziert ist. Im Integral von 0 bis  $\infty$  der Gl. (24) substituiere ich:

$$\frac{\xi^2}{4W} + W = w. \quad (25)$$

Man muß aber  $W$  als Funktion einer komplexen Variablen  $w$  auf einer zweiblättrigen Riemannschen Fläche (Abb. 3) betrachten:

$$W = \frac{w + \sqrt{w^2 - \xi^2}}{2}. \quad (26)$$

Zwischen den Punkten  $w = +\xi$  und  $w = -\xi$  liegt der Verzweigungsschnitt. Für reelle  $w > \xi$  sei die Wurzel im oberen Blatt positiv. Der Integrationsweg, der  $W = 0$  bis  $W = \infty$  entspricht, setzt sich folgendermaßen zusammen: von  $w = \infty$  bis  $\xi - \varepsilon$  auf dem unteren Blatt (gestricheltes Kurvenstück in Abb. 3); von  $\xi - \varepsilon$

bis  $\infty$  auf dem oberen Blatt (ausgezogenes Kurvenstück). Schließlich läßt man  $\varepsilon \rightarrow 0$  gehen. Nach einfacher Zwischenrechnung folgt:

$$\begin{aligned} \frac{H_0}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \xi W^{-1/2} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4W} - W\right) dW \\ = \frac{H_0}{2\sqrt{\pi}} \int_\xi^\infty \frac{\sqrt{w + \sqrt{w^2 - \xi^2}} + \sqrt{w - \sqrt{w^2 - \xi^2}}}{\sqrt{w^2 - \xi^2}} \exp(-w) dw. \end{aligned} \quad (27)$$

Dabei ist  $w$  jetzt eine reelle Veränderliche. Für  $w \geq \xi$  gilt aber:

$$+ \sqrt{w + \sqrt{w^2 - \xi^2}} + \sqrt{w - \sqrt{w^2 - \xi^2}} = \sqrt{2(w + \xi)}.$$

Damit ergibt sich das Integral (27) zu:

$$\frac{H_0}{\sqrt{\pi}} \int_\xi^\infty (u - \xi)^{-1/2} \exp(-u) du = H_0 \exp(-\xi).$$

Dieses Ergebnis zusammen mit dem oben Gesagten erlaubt die Formulierung:

$$H_y(x, t) \approx H_0 \exp(-\beta_0 x) + \exp\left(-\frac{t}{\sigma \lambda_0}\right) [\dots]. \quad (28)$$

Dabei habe ich gleich die ursprünglichen Variablen wiedereingeführt. Das erste Glied ist aus der Theorie der stationären Zustände bekannt. Die stationäre Feldverteilung stellt sich exponentiell mit der Relaxationszeit  $\sigma \lambda_0$  ( $\sim 10^{-12}$  sec) ein. Eine genauere Diskussion erfolgt unten.

Um auch etwas über die Ströme auszusagen zu können, betrachte ich jetzt einen Supraleiter, der durch die Ebenen  $x = l$  und  $x = -l$  begrenzt ist. Das Anfangsfeld sei wieder  $H_x = H_z = 0$ ,  $H_y = H_0$ . Die Feldverteilung bleibt bei der Abkühlung symmetrisch zur Ebene  $x = 0$ . Nun ist die Gl. (9) zu lösen mit derselben Anfangsbedingung wie früher, jedoch mit den Randbedingungen:

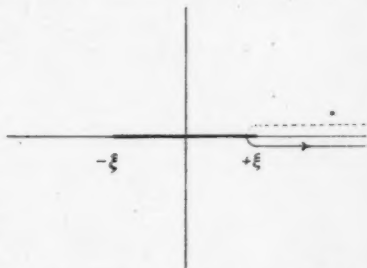


Abb. 3. Riemannsche  $w$ -Fläche

$$H_y = H_0 \text{ für } X = \pm \beta_0 l = \pm X_1.$$

Die Randbedingungen

$$H_y = H_0 \text{ für } X = X_1 \quad (9a)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial X} = 0 \text{ für } X = 0 \quad (29b)$$

leisten dasselbe.

Die zu dieser neuen Randwertaufgabe gehörige Greensche Funktion läßt sich mittels des Spiegelungsverfahrens konstruieren. Es ist aber unnötig die mittels

des Greenschen Satzes gewonnene Lösung ausführlich zu entwickeln. Ich will vielmehr das Ergebnis anschreiben und zeigen, daß alle Bedingungen erfüllt sind:

$$H_y(\xi, \tau) = H_0 \left[ -\exp(-F(\tau)) + H_{\infty}(X_1 - \xi, \tau) + H_{\infty}(X_1 + \xi, \tau) \right. \\ \left. + \sum_{\nu=1}^{\infty} \{H_{\infty}((4\nu+1)X_1 - \xi, \tau) + H_{\infty}((4\nu+1)X_1 + \xi, \tau) \right. \\ \left. - H_{\infty}((4\nu-1)X_1 - \xi, \tau) - H_{\infty}((4\nu-1)X_1 + \xi, \tau) \} \right] \\ |\xi| \leq X_1. \quad (30)$$

Dabei ist

$$H_{\infty}(X, \tau) = \exp(-F(\tau)) \Phi\left(\frac{X}{2\sqrt{\tau}}\right) + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau} X W^{-1/2} \exp\left(-\frac{X^2}{4w} - F(W)\right) dW \quad (31)$$

die Lösung für den unendlichen Halbraum mit  $H_0 = 1$ .

1. Da  $H_{\infty}(X, W)$  eine Lösung der Differentialgl. (9) ist und  $X$  in dieser nur im Operator  $\partial^2/\partial X^2$  auftritt, muß

$$H(A \pm X, W) \quad A \geq X_1$$

ebenfalls eine Lösung sein.

$$\exp(-F(W))$$

befriedigt gleichfalls die Differentialgl. (9). Der Ansatz (30) setzt sich also aus Lösungen von (9) zusammen.

2. Es ist

$$F(0) = 0 \quad H_{\infty}(A \pm X, 0) = 1.$$

Die geschweiften Klammern in (30) sind also alle Null und es wird

$$H_y(\xi, 0) = H_0.$$

3.  $H_y(\xi, \tau)$  erfüllt als gerade Funktion von  $\xi$  die Randbedingung (29b).

4. Um schließlich zu zeigen, daß auch die Randbedingung (29a) befriedigt wird, setze ich in Gl. (30)  $\xi = X_1$  und beachte  $H_{\infty}(0, \tau) = 1$ :

$$H_y(X_0, \tau) = H_0 \left[ 1 - \exp(-F(\tau)) + H_{\infty}(2X_1, \tau) \right. \\ \left. + \sum_{\nu=1}^{\infty} \{H_{\infty}((4\nu+2)X_1, \tau) - H_{\infty}((4\nu-2)X_1, \tau)\} \right]. \quad (32)$$

Die unendliche Reihe kann in die Summe zweier konvergenter Reihen zerlegt werden, die sich bis auf das erste Glied der zweiten Reihe aufheben:

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \{H_{\infty}((4\nu+2)X_1, \tau) - H_{\infty}((4\nu-2)X_1, \tau)\} \\ = \sum_{\nu=1}^{\infty} \{H_{\infty}((4\nu+2)X_1, \tau) - \exp(-F(\tau))\} \\ - \sum_{\nu=1}^{\infty} \{H_{\infty}((4\nu-2)X_1, \tau) - \exp(-F(\tau))\} \\ = \exp(-F(\tau)) - H_{\infty}(2X_1, \tau). \quad (33)$$

Der Beweis für die Konvergenz der Reihen, der auf einer Abschätzung des Fehlerintegrals und des Integrals über  $W$  in (31) für  $X \geq 2X_1$  beruht, soll hier nicht ausgeführt werden. Auf Grund der Gl. (33) bleibt auf der rechten Seite von Gl. (32) nur  $H_0$  übrig.

Der Ansatz (30) (mit (31)) genügt also der Differentialgleichung, der Anfangsbedingung und den Randbedingungen.

Die Berechnung der Stromdichten  $\mathfrak{J}^0$  und  $\mathfrak{J}^1$  sowie der elektrischen Feldstärke ist jetzt sofort durchführbar. Aus den Grundgleichungen (VII), (VIII) und (IX) folgt in den dimensionslosen Koordinaten:

$$J_x^1 = J_y^1 = 0 \quad (34a)$$

$$J_z^1 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_0}} f(\tau) \int_0^\tau H_y(\xi, \tau) d\xi \quad (34b)$$

$$J_x^0 = J_y^0 = 0 \quad (35a)$$

$$J_z^0 = \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \frac{J_z^1}{f(\tau)} \right] \quad (35b)$$

$$E_x = E_y = 0 \quad (36a)$$

$$E_z = \frac{1}{\sigma} J_z^0 \quad (36b)$$

Die untere Integrationsgrenze Null in Gl. (34b) ist durch die Symmetrie bedingt.

Es sei definiert:

$$I_\infty(\mu X_1, \xi, \tau) = \int_0^\xi \{ H_\infty(\mu X_1 + \xi, \tau) + H_\infty(\mu X_1 - \xi, \tau) \} d\xi$$

$$I'_\infty(\mu X_1, \xi, \tau) = \frac{\partial}{\partial \tau} I_\infty(\mu X_1, \xi, \tau)$$

$$\mu = 1, 3, 5 \dots$$

Aus (31) ergibt sich nach partieller Integration:

$$\begin{aligned} I_\infty(\mu X_1, \xi, \tau) = & \exp(-F(\tau)) \left[ (\mu X_1 + \xi) \Phi\left(\frac{\mu X_1 + \xi}{2\sqrt{\tau}}\right) - (\mu X_1 - \xi) \Phi\left(\frac{\mu X_1 - \xi}{2\sqrt{\tau}}\right) \right] \\ & + 2 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \left\{ \exp\left(-\frac{(\mu X_1 + \xi)^2}{4\tau}\right) - \exp\left(-\frac{(\mu X_1 - \xi)^2}{4\tau}\right) \right\} \\ & - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau W^{-1/2} \exp(-F(W)) \left\{ \exp\left(-\frac{(\mu X_1 + \xi)^2}{4W}\right) - \exp\left(-\frac{(\mu X_1 - \xi)^2}{4W}\right) \right\} dW \quad (37) \\ I_\infty(\mu X_1, \xi, \tau) = & -f(\tau) \exp(-F(\tau)) \left[ (\mu X_1 + \xi) \Phi\left(\frac{\mu X_1 + \xi}{2\sqrt{\tau}}\right) \right. \\ & \left. - (\mu X_1 - \xi) \Phi\left(\frac{\mu X_1 - \xi}{2\sqrt{\tau}}\right) + 2 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \left\{ \exp\left(-\frac{(\mu X_1 + \xi)^2}{4\tau}\right) - \exp\left(-\frac{(\mu X_1 - \xi)^2}{4\tau}\right) \right\} \right] \end{aligned}$$

Mit (30) und (37) wird aus (34b) und (35b):

$$J_z^I(\xi, \tau) = \frac{H_0}{\sqrt{\lambda_0}} f(\tau) \left[ -\xi \exp(-F(\tau)) + I_{\infty}(X_1, \xi, \tau) \right. \\ \left. + \sum_{v=1}^{\infty} \{I_{\infty}((4v+1)X_1, \xi, \tau) - I_{\infty}((4v-1)X_1, \xi, \tau)\} \right] \quad (38)$$

$$J_z^0(\xi, \tau) = \frac{H_0}{\sqrt{\lambda_0}} \left[ \xi f(\tau) \exp(-F(\tau)) + I_{\infty}'(X_1, \xi, \tau) \right. \\ \left. + \sum_{v=1}^{\infty} \{I_{\infty}'((4v+1)X_1, \xi, \tau) - I_{\infty}'((4v-1)X_1, \xi, \tau)\} \right] \quad (39)$$

Die stationäre Feld- und Stromverteilung ist (v. Laue<sup>4)</sup>:

$$(H_y)_{\text{stat.}} = H_0 \frac{\mathfrak{E} \circ \int \xi}{\mathfrak{E} \circ \int X_1} \quad (J_z^I)_{\text{stat.}} = \frac{H_0}{\sqrt{\lambda_0}} \frac{\mathfrak{E} \sin \xi}{\mathfrak{E} \circ \int X_1}$$

Man kann aus dem Verhalten der Funktion  $H_{\infty}(\xi, \tau)$  für große  $\tau$  sofort sehen, daß die Annäherung an den stationären Zustand wieder mit der Relaxationszeit  $\sigma \lambda_0$  vor sich geht:

$$H_y \approx (H_y)_{\text{stat.}} + \exp\left(-\frac{t}{\sigma \lambda_0}\right) [\dots]. \quad (40)$$

Dabei wurde bei  $t = t_0$  von neuem mit der Zeitzählung begonnen. Das stationäre Glied ergibt sich (30) und (28) durch Summation geometrischer Reihen. Untersucht man die in Gl. (37) auftretenden Integrale  $\int_0^{\tau} W^{-1/2} [\dots] dW$  nach dem oben angegebenen Verfahren, so findet man:

$$J_z^I \approx (J_z^I)_{\text{stat.}} + \exp\left(-\frac{t}{\sigma \lambda_0}\right) [\dots]. \quad (41)$$

Dagegen sind alle Glieder der Gl. (39) für die Ohmsche Stromdichte mit dem Faktor  $\exp(-F(\tau))$  multipliziert. Ohmscher Strom und elektrische Feldstärke verschwinden also nach Erreichen der Endtemperatur mit der Relaxationszeit  $\sigma \lambda_0$ .

Um das Einsetzen des Meissner-Effektes zu verfolgen, entwickelt man die Gln. (35), (38) und (39) für  $\tau \ll X_1 - |\xi|$  und  $\tau \ll (X_1 - |\xi|)^2$ .

Zunächst werden für die magnetische Feldstärke asymptotische Darstellungen (17) überlagert. In den Ausdrücken (37), aus denen sich die Stromdichten zusammensetzen, tritt wieder die asymptotische Entwicklung des Fehlerintegrals auf. Die Integrale

$$\int_0^{\tau} W^{-1/2} [\dots] dW$$

habe ich nach dem vorhin erwähnten Verfahren der wiederholten partiellen Integration behandelt. Ich will nur die wichtigsten Glieder der asymptotischen

Formeln anschreiben:

$$(38) \quad H_y \approx H_0 \exp(-F(\tau)) \left[ 1 + \frac{8}{\sqrt{\pi}} f(\tau) \tau^{1/2} \left\{ \frac{1}{(X_1 - \xi)^3} \exp\left(-\frac{(X_1 - \xi)^2}{4\tau}\right) + \frac{1}{(X_1 + \xi)^3} \exp\left(-\frac{(X_1 + \xi)^2}{4\tau}\right) \right\} + \text{kleinere Glieder} \right] \quad (42)$$

$$(39) \quad J_z^I \approx \frac{H_0}{\sqrt{\lambda_0}} f(\tau) \exp(-F(\tau)) \left[ \xi + \frac{16}{\sqrt{\pi}} f(\tau) \tau^{1/2} \left\{ \frac{1}{(X_1 - \xi)^4} \exp\left(-\frac{(X_1 - \xi)^2}{4\tau}\right) - \frac{1}{(X_1 + \xi)^4} \exp\left(-\frac{(X_1 + \xi)^2}{4\tau}\right) \right\} + \text{kl. Gl.} \right] \quad (43)$$

$$(40) \quad J_z^0 \approx \frac{H_0}{\sqrt{\lambda_0}} f(\tau) \exp(-F(\tau)) \left[ -\xi + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \tau^{1/2} \left\{ \frac{1}{(X_1 - \xi)^2} \exp\left(-\frac{(X_1 - \xi)^2}{4\tau}\right) - \frac{1}{(X_1 + \xi)^2} \exp\left(-\frac{(X_1 + \xi)^2}{4\tau}\right) \right\} + \text{kl. Gl.} \right] \quad (44)$$

$$(41) \quad E_z \approx -\frac{1}{\sigma} \frac{H_0}{\sqrt{\lambda_0}} f(\tau) \exp(-F(\tau)) \xi + \text{kl. Gl.} \quad (45)$$

In der Nähe der Ränder ist jeweils nur eines der Glieder

$$(X_1 \pm \xi)^{-\nu} \exp\left(-\frac{(X_1 \pm \xi)^2}{4\tau}\right)$$

maßgebend. Ich schreibe noch die Grundgl. (II) ohne den Verschiebungsstrom in den dimensionslosen Koordinaten hin:

$$(42) \quad \frac{\partial H_y}{\partial \xi} = \sqrt{\lambda_0} (J_z^I + J_z^0) \approx H_0 f(\tau) \exp(-F(\tau)) \frac{4\tau^{1/2}}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{1}{(X_1 - \xi)^2} \exp\left(-\frac{(X_1 - \xi)^2}{4\tau}\right) - \frac{1}{(X_1 + \xi)^2} \exp\left(-\frac{(X_1 + \xi)^2}{4\tau}\right) \right\} + \text{kl. Gl.} \quad (46)$$

Der Verschiebungsstrom wäre übrigens mit dem Faktor  $H_0 (\sigma^2 \lambda_0)^{-1}$  versehen, der gegenüber  $H_0$  in (44) vernachlässigbar klein ist. Außerdem beginnt der Verschiebungsstrom bei einer Entwicklung nach Potenzen von  $t/t_0$  mit dem quadratischen Glied, nicht wie die Ströme mit dem linearen.

Es ist zu bemerken, daß die Abweichung von dem in  $\xi$  linearen Glied beim Suprastrom eine Größenordnung kleiner ist, als bei Ohmschen Strom.

Was kann man sich nun von der Entstehung und vom Fortschreiten des Meissner-Effektes für ein Bild machen?

Zunächst möchte ich noch einmal ausdrücklich darauf hinweisen, daß die Grundgleichungen sowie der Zusammenhang zwischen Temperatur und Eindringtiefe als gegeben zu betrachten sind. Eine Begründung kann nur die Elektronentheorie der Metalle geben. Die phänomenologische Theorie für den kubischen Einkristall aus ganz reinem Metall läßt folgendes erkennen:

In den Gln. (42) – (45) habe ich die ersten Glieder mit I, die folgenden mit II bezeichnet. Die Glieder I entsprechen der homogenen Feldabnahme in einem den ganzen Raum erfüllenden Supraleiter bei Abkühlen unter den Sprungpunkt. Die Glieder II tragen der Randwirkung Rechnung. Sie enthalten alle den Faktor  $\exp(-\sigma(1 \pm x)^2/(c^2 t))$ , der im ersten Augenblick der Abkühlung unter  $T_s$  für alle im Innern des Supraleiters gelegenen Aufpunkte verschwindend klein ist. Das Magnetfeld nimmt örtlich gleichmäßig ab. Dabei ist  $[\partial H_y/\partial t]_{t=0} = 0$ , wie die Differentiation von (42) zeigt. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Induktionsgesetz  $\text{rot } \mathfrak{E} = -\partial \mathfrak{H}/\partial t$ , da für  $t = 0$   $\mathfrak{E} = 0$  ist. Das homogene, zeitliche abnehmende Magnetfeld induziert ein elektrisches Feld von der Form „Zeitfunktion mal  $x$ “. Dieses elektrische Feld setzt den Ohmschen Strom ( $\mathfrak{J}^0 = \sigma \mathfrak{E}$ ) und

den Suprastrom ( $\mathfrak{J}^1 = \frac{1}{\lambda} \int_0^t \mathfrak{E} dt$ ) in Gang. Da jedoch  $\text{rot } \mathfrak{H} = 0$  bleibt, müssen

sich die Ströme aufheben (vgl. (43) und (44) sowie (45)). Mit wachsender Zeit (= sinkender Temperatur) weicht das Verhalten der Felder und Ströme von dem eben beschriebenen umso mehr ab, je näher der Aufpunkt dem Rande liegt. Die Randwirkung besteht in einer Verzögerung der Feldabnahme ((Gl. 42)), so daß das Magnetfeld offensichtlich von innen nach außen gedrängt wird, wie man es sich bisher qualitativ auch immer vorgestellt hat<sup>13)</sup>. In der Grenzfläche bleibt ja  $H_y = H_0$  und das Feld muß sich stetig ins Innere fortsetzen. Im stationären Zustand erfolgt dies nach einem  $\exp(-\beta_0(l \pm x))$ -Gesetz. Beim Abkühlen sorgen die Glieder II dafür. Wesentlich ist das Auftreten der dimensionslosen Größe  $\sigma(l \pm x)^2/(c^2 t)$ , deren Unabhängigkeit von  $\lambda$  auf die Bedeutung des Ohmschen Stromes hinweist. Interessant ist auch die Tatsache, daß der Gesamtstrom anfänglich vom Ohmschen Mechanismus getragen wird. Dieser erfüllt also im Anfangsstadium des Meissner-Effektes zwei Aufgaben: 1. Er kompensiert den Suprastrom, damit das Innere des Supraleiters im wesentlichen stromlos bleibt. 2. Wegen seines Überschusses über den Suprastrom kann in der Randzone  $\text{rot } \mathfrak{H} \neq 0$  sein, was zur zeitlichen Annäherung an ein räumlich exponentiell abfallendes Magnetfeld notwendig ist. Die zweite der genannten Funktionen geht im Laufe der Abkühlung auf den Suprastrom über, der schließlich im stationären Zustand als abschirmender Dauerstrom übrig bleibt. Voraussetzung für die Entstehung des Meissner-Effektes ist das Auftreten eines Suprastrommechanismus bei Abkühlung unter den Sprungpunkt bei gleichzeitigem Fortbestehen des Ohmschen Strommechanismus. Beide sind in voneinander verschiedener Weise mit dem elektromagnetischen Feld verknüpft. Nur dadurch kann das Innere des Supraleiters im wesentlichen stromlos bleiben, trotz der durch die Abnahme des Magnetfeldes induzierten elektrischen Feldstärke. Letzten Endes kann die phänomenologische Theorie über die Ursache der Entstehung des Meissner-Effektes eben nur aussagen, daß ein homogenes Magnetfeld mit den Grundgleichungen (I) – (IX) bei endlichem  $\lambda$  nicht verträglich ist.

Um noch kurz die Annäherung an den stationären Zustand zu streifen, so ist vor allem der zeitlich exponentielle Abklingvorgang mit der Relaxationszeit  $\sigma \lambda_0 \sim 10^{-12}$  sec zu erwähnen. Diese Relaxationszeit ist immerhin um den Faktor

<sup>13)</sup> Ist  $1/\beta_0$  mit  $l$  vergleichbar, dann durchsetzt das Magnetfeld auch nach der Abkühlung noch den Supraleiter mehr oder weniger. In diesem Fall spricht man nicht mehr vom Meissner-Effekt.

$10^\circ$  größer als diejenige des Normalleiters bei gleichem  $\sigma$ , wie sie etwa beim Asymptotischen Annäherung der Temperatur an die Endtemperatur, entsprechend einem wie üblich angenommenen Abkühlungsgesetz, das Magnetfeld sich nicht asymptotisch dem stationären nähert. Man mache in Gl. (16) den Grenzübergang  $\tau \rightarrow \infty$ :

$$H_y(\xi, \infty) = \frac{H_0}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \xi W^{-3/4} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4W} - \int_0^W f(u) du\right) dW.$$

Der Wert des Integrales hängt also von der speziell gewählten Funktion  $f$  ab, während die stationäre Feldverteilung nur bei  $f \equiv 1$  herauskommt.

## 2. Teil: Das Einschalten eines Magnetfeldes

Der oben betrachtete supraleitende unendliche Halbraum bleibe auf der Temperatur  $T_0$ . Im Außenraum werde ein homogenes Magnetfeld eingeschaltet. Welches ist die räumlich-zeitliche Abhängigkeit der Felder und Stromdichten im Supraleiter? Ehe ich an die Lösung der Aufgabe gehe, will ich präzisieren, wie ich mir das Einschalten des Magnetfelds vorstelle. Man könnte zunächst daran denken, Systeme von Spulen im Außenraum zur Zeit  $t=0$  an eine Gleichspannung zu legen. Dann müßte man den räumlich-zeitlichen Aufbau des elektromagnetischen Feldes bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Rückwirkung des Supraleiters auf das Feld im Außenraum zu berechnen versuchen. Da diese Aufgabe mathematisch sehr kompliziert ist, will ich einen Weg einschlagen, der mathematisch übersichtlicher ist. Ich suche strenge Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen für den Außenraum und der v. Laueschen Gleichungen für den Supraleiter unter Beachtung der Stetigkeitsbedingungen für das elektromagnetische Feld in der Grenzfläche. Diese Lösung soll die Eigenschaft haben, daß im Außenraum  $\mathfrak{E} \rightarrow 0$  und  $\mathfrak{H} \rightarrow \{0, H_0, 0\}$  für  $t \rightarrow \infty$  gehen. Im Supraleiter soll sich für  $t \rightarrow \infty$  die stationäre Verteilung der magnetischen Feldstärke und der Suprastromdichte einstellen. Das zu lösende Gleichungssystem sieht unter der Voraussetzung, daß alle Größen nur von  $x$  und  $t$  abhängen, folgendermaßen aus:

$$\mathfrak{E} = \{0, 0, E_z\}; \mathfrak{J}^0 = \{0, 0, J_z^0\}; \mathfrak{H} = \{0, H_y, 0\}; \mathfrak{J}^1 = \{0, 0, J_z^1\}$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\sigma}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{c^2 \lambda_0}\right) H_y = 0 \quad \text{für } x \geq 0 \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) H_y = 0 \quad \text{für } x \leq 0 \quad (48)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial x} = \frac{1}{c} \frac{\partial H_y}{\partial t} \quad \text{für alle } x \quad (49)$$

Bei Berücksichtigung der Trägheit des Ohmschen Stromes kommt statt (47):

$$\left[\left(1 + \sigma \lambda \frac{\partial}{\partial t}\right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) - \frac{\sigma}{c^2} \left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_0}\right) \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{c^2 \lambda_0}\right] H_y = 0. \quad (47a)$$

Ich will mich aber auf die Lösung von (47) beschränken, um nicht zu umfangreiche Formeln anschreiben zu müssen.

Ich setze zur Abkürzung:

$$(H_y)_{x<0} = H_A; (H_y)_{x>0} = H_S; (E_z)_{x<0} = E_A; (E_z)_{x>0} = E_S.$$

Die Stetigkeitsbedingungen am Rande lauten:

$$H_A = H_S \text{ und } E_A = E_S \text{ für } x = 0 \text{ und alle } t. \quad (50)$$

Als Lösung für den Außenraum für  $t < 0$  nehme ich eine von  $x = -\infty$  herkommende Welle folgender Gestalt an:

$$H_{A1} = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq -\frac{|x|}{c} \\ \frac{H_0}{2} \left[ 1 - \exp \left( -\alpha \left( t - \frac{x}{c} \right) \right) \right] & \text{für } t \geq -\frac{|x|}{c} \end{cases} \quad (51)$$

$$E_{A1} = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq -\frac{|x|}{c} \\ -\frac{H_0}{2} \left[ 1 - \exp \left( -\alpha \left( t - \frac{x}{c} \right) \right) \right] & \text{für } t \geq -\frac{|x|}{c} \end{cases} \quad (52)$$

Diese Welle ist eine Lösung der Maxwell'schen Gleichungen. Sie erleidet am Supraleiter eine Reflexion, während im Supraleiter eine nach  $x = \infty$  laufende gedämpfte Welle für  $t > 0$  vorhanden sein wird. Ich richte es also gerade so ein, daß die Welle (51), (52) zur Zeit  $t = 0$  an der Grenzfläche eintrifft.

Zur Zeit  $t = 0$  beginnt also die Wirkung des durch (51) und (52) dargestellten elektromagnetischen Feldes auf den Supraleiter, der seinerseits auf den Außenraum zurückwirkt. Für  $t > 0$  habe ich im Vakuum ein Feld

$$H_{A1} + H_{A2}; E_{A1} + E_{A2}$$

anzusetzen, im Supraleiter  $H_S, E_S$ .

Es ist mathematisch am bequemsten, die Lösungen mittels der Laplace-Transformation

$$\varphi(p) = \mathfrak{L}(\Psi(t)) = \int_0^\infty \exp(-pt) \Psi(t) dt \quad (53)$$

aufzusuchen. Ich definiere:

$$h_{A2} = \mathfrak{L}(H_{A2}) \quad (54)$$

$$h_S = \mathfrak{L}(H_S) \quad (55)$$

$$g_{A2} = \mathfrak{L}(E_{A2}) \quad (56)$$

$$g_S = \mathfrak{L}(E_S). \quad (57)$$

Nach bekannten Regeln [vgl. z. B. Doetsch<sup>14)</sup>] ergibt sich bei Einführung der Laplace-Transformation in die Differentialgleichungen (47) – (49):

$$\frac{d^2 h_S}{dx^2} - \frac{1}{c^2} \left( p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0} \right) h_S = 0 \quad (58)$$

$$\frac{d^2 h_{A2}}{dx^2} - \frac{p^2}{c^2} h_{A2} = 0 \quad (59)$$

$$\frac{dg_{A2}}{dx} = \frac{p}{c} h_{A2} \quad (60)$$

$$\frac{dg_S}{dx} = \frac{p}{c} h_S. \quad (61)$$

Die Laplace-Transformierte der Suprastromdichte folgt aus Grundgleichung (VIII):

$$\mathfrak{L}(J_z) = \frac{1}{\lambda_0} \frac{1}{p} g_S(x, p). \quad (62)$$

<sup>14)</sup> G. Doetsch, Tabellen zur Laplace-Transformation und Anleitung zum Gebrauch. Berlin 1947.

In der Grenzfläche  $x=0$  bilde ich die Laplace-Transformierte der der zu der einlaufenden Welle allein gehörigen Feldstärken, indem ich den Operator (53) auf die sich aus (51) und (52) für  $x=0$  ergebenden Zeitfunktionen anwende:

$$\mathfrak{L}(H_{A1}(0, t)) = \frac{H_0}{2} \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p + \alpha} \right) \quad (63)$$

$$\mathfrak{L}(E_{A1}(0, t)) = -\frac{H_0}{2} \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p + \alpha} \right) \quad (64)$$

Das System von gewöhnlichen Differentialgleichungen (58)–(61) besitzt eine Lösung, die für  $x = \pm \infty$  endlich bleibt (bei  $\Re(p) > 0$ ):

$$h_{A2} = g_{A2} = C_A(p) \exp\left(\frac{x}{c} p\right) \quad (65)$$

$$h_S = C_S(p) \exp\left(-\frac{x}{c} \sqrt{p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}}\right) \quad (66)$$

$$g_S = -C_S(p) p \left(p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x}{c} \sqrt{p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}}\right) \quad (67)$$

$C_A$  und  $C_S$  sind noch zu bestimmen.

Wenn die Feldstärken für  $x=0$  und alle  $t$  stetig sein sollen, so muß dies auch für ihre Laplace-transformierten der Fall sein. Damit ergeben sich die Bedingungen:

$$\frac{H_0}{2} \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p + \alpha} \right) + C_A = C_S \quad (68)$$

$$-\frac{H_0}{2} \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p + \alpha} \right) + C_A = -C_S p \left(p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (69)$$

Mit  $\mathfrak{L}^{-1}$  werde diejenige Funktionaltransformation bezeichnet, welche die Laplace-Transformation rückgängig macht. In den meisten Fällen, so auch hier, gilt zu Gl. (55) die Umkehrformel

$$\Psi(t) = \mathfrak{L}^{-1}(\psi(p)) = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \exp(pt) \psi(p) dp \quad (70)$$

Dabei ist die positive reelle Zahl  $a$  so zu wählen, daß die Singularitäten des Integranden links vom Integrationsweg liegen.

Die vollständige Lösung des Problems läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$t \geq 0$$

$$H_S = H_0 \mathfrak{L}^{-1} \left( \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p + \alpha} \right) \sqrt{p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}} \left( p + \sqrt{p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}} \right)^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{x}{c} \sqrt{p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}}\right) \right) \quad x \geq 0 \quad (71)$$

$$E_S = -H_0 \mathfrak{L}^{-1} \left( \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p + \alpha} \right) p \left( p + \sqrt{p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}} \right)^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{x}{c} \sqrt{p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}}\right) \right) \quad x \geq 0 \quad (72)$$

$$H_A = H_{A1} + H_{A2} = \frac{H_0}{2} \left[ 1 - \exp\left(-\alpha \left(t - \frac{x}{c}\right)\right) \right] + \mathfrak{L}^{-1} \left( \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p + \alpha} \right) \left( 2 \sqrt{p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}} \left\{ p + \sqrt{p^2 + p\sigma + \frac{1}{\lambda_0}} \right\}^{-1} - 1 \right) \exp\left(\frac{p}{c} x\right) \right) \quad (73)$$

$$E_A = E_{A1} + E_{A2} = -H_{A1} + H_{A2} = H_A - H_0 \left[ 1 - \exp\left(-\alpha \left(t - \frac{x}{c}\right)\right) \right] \quad x \leq 0. \quad (74)$$

Ich will zunächst das elektromagnetische Feld im Vakuum angeben. Dabei benutze ich die in <sup>14)</sup> angegebenen Korrespondenzen (S. 75 Nr. 8 u. 15; S. 79 Nr. 49; S. 81 Nr. 6; S. 87 Nr. 4).

$$H_A = \frac{H_0}{2} \left[ 1 - \exp \left( -\alpha \left( t - \frac{x}{c} \right) \right) \right] \quad \text{für } t \leq \frac{|x|}{c} \quad (75)$$

$$H_A = H_0 \left[ 1 - \exp(-\alpha t) \mathfrak{Ei} \left[ \frac{\alpha x}{c} \right] + H_0 \varphi \left( t + \frac{x}{c} \right) \right] \quad \text{für } t \geq \frac{|x|}{c} \quad (76)$$

$$E_A = -\frac{H_0}{2} \left[ 1 - \exp \left( -\alpha \left( t - \frac{x}{c} \right) \right) \right] \quad \text{für } t \leq \frac{|x|}{c} \quad (77)$$

$$E_A = H_0 \exp(-\alpha t) \mathfrak{Ei} \left[ \frac{\alpha x}{c} \right] + H_0 \varphi \left( t + \frac{x}{c} \right) \quad \text{für } t \geq \frac{|x|}{c} \quad (78)$$

Dabei ist  $\varphi$  folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \varphi(t) = & \frac{\alpha \sigma \lambda_0}{2(1 - \alpha \sigma \lambda_0)} \left\{ \exp(-\alpha t) - \exp \left( -\frac{t}{\sigma \lambda_0} \right) \right. \\ & + i \sqrt{1 - \frac{4}{\sigma \lambda_0}} \left[ \exp(-\alpha t) \int_0^t \exp \left( -\left( \frac{\sigma}{2} - \alpha \right) \tau \right) \mathfrak{J}_1 \left( i \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \frac{1}{\lambda_0}} \tau \right) \frac{d\tau}{\tau} \right. \\ & \left. \left. - \exp \left( -\frac{t}{\sigma \lambda_0} \right) \int_0^t \exp \left( -\left( \frac{\sigma}{2} - \frac{1}{\sigma \lambda_0} \right) \tau \right) \mathfrak{J}_1 \left( i \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \frac{1}{\lambda_0}} \tau \right) \frac{d\tau}{\tau} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (79)$$

$\mathfrak{J}_1$  ist die Besselsche Funktion 1. Ordnung. Die ersten Glieder in (76) und (78) entsprechen idealer Reflexion. Die Funktion  $\varphi$  ist wegen des Faktors  $\alpha \sigma \lambda_0$  außerordentlich klein, wenn man eine Einschaltzeit  $> 10^{-8}$  sec annimmt. Für  $t - \frac{|x|}{c} \ll \frac{1}{\sigma}$  ist jedoch das erste Glied so klein, daß es mit  $\varphi$  vergleichbar ist, wie eine Potenzreihenentwicklung nach  $t - \frac{|x|}{c}$  zeigt. Speziell an der Grenzfläche  $x = 0$  gilt unter Beachtung der Größenordnungen von  $\sigma$  und  $\lambda_0$ :

$$H_A(0, t) \approx \frac{H_0 \alpha t}{2} \left( 1 + \frac{\sigma}{8} t \dots \right). \quad (80)$$

Es interessiert ferner das Verhalten von  $\varphi$  wenn  $t \rightarrow \infty$  geht.  $A$  und  $B$  seien zwei komplexe Zahlen, die der Bedingung  $\Re(A) > |\Im(B)|$  genügen<sup>15)</sup>. Dann gilt:

$$\int_0^t \exp(-A \tau) \mathfrak{J}_1(B \tau) \frac{d\tau}{\tau} = \int_0^\infty - \int_i^\infty. \quad (81)$$

Die eben genannte Beziehung zwischen  $A$  und  $B$  ist für

$$A = \frac{\sigma}{2} - \alpha \quad B = i \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \frac{1}{\lambda_0}} \quad (82)$$

und

$$A = \frac{\sigma}{2} - \frac{1}{\sigma \lambda_0} \quad B = i \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \frac{1}{\lambda_0}} \quad (83)$$

<sup>15)</sup> Anderenfalls existieren die Integrale nicht.

erfüllt. Das erste Integral der rechten Seite von (81) ist bekannt (vgl. <sup>12)</sup>). Aus dem zweiten läßt sich bei Verwendung der Hankelschen Reihen eine asymptotische Entwicklung gewinnen:

$$\varphi(t) \sim \frac{\alpha \sigma \lambda_0}{2(1 - \alpha \sigma \lambda_0)} \left[ \exp(-\alpha t) - \exp\left(-\frac{\tau}{\sigma \lambda_0}\right) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sigma^{3/2} \lambda^2 t^{-3/2} \dots\right) \right]. \quad (84)$$

Die Gl. (76) und (78) zeigen in Verbindung mit (84), daß das elektromagnetische Feld im Außenraum tatsächlich zum homogenen Magnetfeld wird. Das Anwachsen des Magnetfeldes an der Grenzfläche erfolgt bis auf kleine Abweichungen nach dem Gesetz  $1 - \exp(-\alpha t)$ .

Wesentlich umständlicher ist die Darsellung der Felder und Ströme im Supraleiter. Durch elementare Umformungen kann man ihre Laplace-Transformierten in Faktoren zerlegen, deren Oberfunktionen bekannt sind. Dann hat man die Faltungsprodukte dieser Funktionen zu bilden. Ich will aber die so erhaltenen Formeln wegen ihrer Umständlichkeit nicht anschreiben, zumal sich aus ihnen allgemein wenig entnehmen läßt. Es ist vielmehr zweckmäßig, Entwicklungen für

$$t - \frac{x}{c} \ll \frac{1}{\sigma} \quad \text{und} \quad t \rightarrow \infty$$

aufzusuchen. Man erhält Potenzreihenentwicklungen nach  $\left(t - \frac{x}{c}\right)$ , wenn man in der Umkehrformel (70) den Integrationsweg sehr weit in die rechte Halbebene schiebt. Dann können die Laplace-Transformierten der Felder und Ströme für große  $p$  entwickelt werden. Ich deute es bei  $h_S$  an:

$$h_S \approx \frac{H_0}{2} \exp\left(-\frac{\sigma x}{2c} - \frac{x}{c} p\right) \left(\frac{\alpha}{p^2} - \frac{1}{p^3} (\dots) \dots\right). \quad (85)$$

Die Anwendung bekannter Regeln liefert:

$$H_S = 0 \quad \text{für} \quad t < \frac{x}{c}$$

$$\begin{aligned} H_S \approx & \frac{H_0}{2} \alpha \left(t - \frac{x}{c}\right) \exp\left(-\frac{\sigma x}{2c}\right) \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(-\alpha + \frac{\sigma}{4} \left[1 + \frac{x \sigma}{c} \left(1 - \frac{4}{\sigma^2 \lambda_0}\right)\right]\right) \left(t - \frac{x}{c}\right) \right. \\ & + \frac{1}{6} \left(\alpha^3 - \frac{\sigma \alpha}{4} \left[1 + \frac{x \sigma}{c} \left(1 - \frac{4}{\sigma^2 \lambda_0}\right)\right] - \frac{\sigma^3}{8} \left[1 - \frac{2}{\sigma^2 \lambda_0} + \frac{x \sigma}{c} \frac{\sigma}{4} \left(1 - \frac{4}{\sigma^2 \lambda_0}\right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{x^2 \sigma^2}{c^2} \left(1 - \frac{4}{\sigma^2 \lambda_0}\right)\right]\right) \left(t - \frac{x}{c}\right)^2 \dots \left. \right\}. \end{aligned} \quad (86)$$

$$\text{für} \quad t > \frac{x}{c}.$$

Analog ergibt sich:

$$J_z^1 = J_z^0 = E_z = 0 \quad \text{für} \quad t < \frac{x}{c}$$

$$\begin{aligned} J_z^1 \approx & -\frac{H_0 \alpha}{4 \lambda_0} \left(t - \frac{x}{c}\right)^2 \exp\left(-\frac{\sigma x}{2c}\right) \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\alpha + \frac{\sigma}{4} \left[1 - \frac{x \sigma}{c} \left(1 - \frac{4}{\sigma^2 \lambda_0}\right)\right]\right) \left(t - \frac{x}{c}\right) \dots \right\} \\ & t > \frac{x}{c} \end{aligned} \quad (87)$$

$$\begin{aligned} J_z^0 = \sigma E_S = & -\frac{H_0 \sigma \alpha}{2} \left(t - \frac{x}{c}\right) \exp\left(-\frac{\sigma x}{2c}\right) \\ & \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\alpha + \frac{\sigma}{4} \left[1 - \frac{x \sigma}{c} \left(1 - \frac{4}{\sigma^2 \lambda_0}\right)\right]\right) \left(t - \frac{x}{c}\right) \dots \right\}. \quad t > \frac{x}{c} \end{aligned} \quad (88)$$

Diese Formeln zeigen:

Da  $\sigma^* \lambda_0 \gg 1$  ist, sind die Formeln für  $H_S$ ,  $E_S$  und  $J_z^0$  bis auf kleine Größen dieselben, wie sie sich bei einem Normalleiter mit gleichem  $\sigma$  ergeben würden. Die Ausbreitung des Wellenkopfes im Supraleiter erfolgt also genau so wie im Normalleiter. Das Verhältnis der Stromdichten  $S_z^0/S_z^I$  ist im Augenblick des Eintreffens der Wellenfront am Aufpunkt unendlich und besitzt nach der Zeit  $1/(2\beta_0 c)$  immer noch den Wert 1200. Diese Zeit ist diejenige, die eine elektromagnetische Welle braucht, um eine Strecke von der Größe der halben Eindringtiefe zurückzulegen. Die Vorgänge im Supraleiter kann man sich so vorstellen: Die Wellenfront schreitet mit Lichtgeschwindigkeit nach dem Innern zu fort. Die Amplituden des Wellenkopfes werden ebenso gedämpft, wie beim Normalleiter. Der eintreffende Wellenkopf setzt zunächst den Ohmschen Strommechanismus in Gang. Dieser mit dem Suprastrommechanismus durch die Beschleunigungsgleichung gekoppelt facht

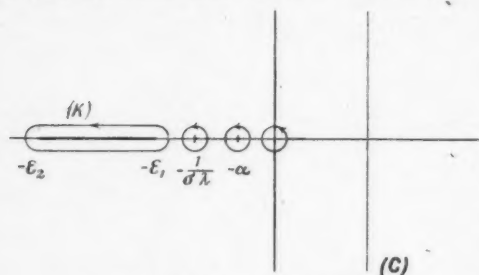


Abb. 4. Riemannsche  $p$ -Fläche

Des Weiteren seinen Suprastrom an. Nachdem letztere aber einmal in Gang ist, übertrifft er nach kürzester Zeit die Wirksamkeit des Ohmschen Stromes.

Der Einfluß der Trägheit des Ohmschen Stromes ändert das Resultat etwas ab. Beim Auftreffen des Wellenkopfes ist  $J_z^0/J_z^I$  nicht unendlich, sondern

$$A/\lambda \sim 100.$$

Das Verhalten des Supraleiters beim Einschaltvorgang ist ohne die Annahme eines Ohmschen Stromes gar nicht zu verstehen.

Ich will am Beispiel der magnetischen Feldstärke skizzieren, wie man zu asymptotischen Entwicklungen für  $t \rightarrow \infty$  gelangt. Zu diesem Zweck untersuche ich das Verhalten des Integranden in dem Umkehrintegral

$$H_S = \frac{H_0}{2\pi i} \int_{(C)} \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p+a} \right) \frac{\sqrt{p^2 + p\sigma + 1/\lambda_0}}{p + \sqrt{p^2 + p\sigma + 1/\lambda_0}} \exp \left( p t - \frac{x}{c} \sqrt{p^2 + p\sigma + 1/\lambda_0} \right) dp \quad (89)$$

auf der zweiblättrigen Riemannschen  $p$ -Fläche (Abb. 4). Der Integrand wird eindeutig gemacht, indem man zwischen die Punkte

$$\begin{aligned} -\varepsilon_1 &= -\frac{\sigma}{2} + \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \frac{1}{\lambda_0}}, \\ -\varepsilon_2 &= -\frac{\sigma}{2} - \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \frac{1}{\lambda_0}} \end{aligned}$$

einen Verzweigungsschnitt legt. Der Integrationsweg (C) soll auf dem oberen Blatt liegen. Auf diesem soll  $p$  auf der positiv-reellen Achse das Argument 0 besitzen. Dann ist das Argument von  $p + \varepsilon_1$  am unteren Ufer des Schnittes  $-\pi$ , am oberen  $+\pi$ . Der Integrand besitzt auf dem oberen Blatt die Pole

$$0, -\alpha, -1/(\sigma \lambda_0).$$

Den Integrationsweg schiebt man zunächst nahe an die imaginäre Achse heran und schließt ihn in der linken Halbebene durch einen unendlichen Halbkreis, der keinen Beitrag zu dem Integral liefert. Der so geschlossene Integrationsweg wird sodann in Umläufe um den Verzweigungsschnitt ( $K$ ) und um die Pole deformiert (Abb. 4). Die Integrale um die Pole werde ich mittels des Residuensatzes aus. Das Integral um den Schnitt wird asymptotisch berechnet, indem ich den Integranden nach Potenzen von  $p + \varepsilon_1$  entwickle. Auf diese Weise ergibt sich eine Summe von Integralen folgenden Typs:

$$I_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{(K)} (p + \varepsilon_1)^{n/2} \exp(p t) dp. \quad (90)$$

Man beachtet nun die Argumente von  $p + \varepsilon_1$  an den beiden Ufern:

$$I_n = \frac{1}{2\pi} \exp\left(-\frac{i\pi}{2}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{in\pi}{2}\right) \int_{-\varepsilon_1}^{-\varepsilon_2} |p + \varepsilon_1|^{n/2} \exp(p t) dp \right. \\ \left. + \exp\left(\frac{in\pi}{2}\right) \int_{-\varepsilon_2}^{-\varepsilon_1} |p + \varepsilon_1|^{n/2} \exp(p t) dp \right\}.$$

Wie man sieht, ist

$$I_{2\mu} = 0. \quad (91)$$

Für  $n = 2\mu + 1$  folgt nach der Substitution  $p = -\varepsilon_1 - q/t$ :

$$I_{2\mu+1} = \frac{(-1)^{\mu+1}}{\pi} t^{-(2\mu+3)/2} \exp(-\varepsilon_1 t) \int_0^{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)t} e^{-q} q^{(2\mu+1)/2} dq \\ = \frac{(-1)^{\mu+1}}{\pi} t^{-(2\mu+3)/2} \exp(-\varepsilon_1 t) \gamma\left(\frac{2\mu+3}{2}, (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)t\right). \quad (92)$$

Dabei ist  $\gamma$  die unvollständige Gammafunktion (siehe<sup>12)</sup>).

Wegen

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \sqrt{\sigma^2 - 4/\lambda_0} \approx \sigma \sim 10^{10} \text{ sec}$$

kann die Bedingung

$$t(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \gg 1$$

selbst für sehr kurze Zeiten schon erfüllt werden. Daher darf man die unvollständige Gammafunktion durch die Gammafunktion ersetzen. Die Abweichung ist von der Größenordnung  $\exp(-\sigma t)$ .

Nach etwas Zwischenrechnung ergibt sich die asymptotische Entwicklung:

$$H_S \approx H_0 \left\{ \exp(-\beta_0 x) \right. \\ - \sqrt{\alpha^2 - \alpha\sigma + 1/\lambda_0} (\sqrt{\alpha^2 - \alpha\sigma + 1/\lambda_0} - \alpha)^{-1} \exp\left(-\alpha t - \frac{x}{c} \sqrt{\alpha^2 - \alpha\sigma + 1/\lambda_0}\right) \\ + \frac{2\alpha}{\sigma - \alpha\sigma\lambda_0} \exp\left(-\frac{t+x/c}{\lambda_0\sigma}\right) - t^{-3/2} \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{2} - \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \frac{1}{\lambda_0}}\right)t\right] (\dots) \\ \left. + \exp\left(-\frac{\sigma}{2} t\right) (\dots) \right\} \quad (93)$$

Unter Berücksichtigung der Größenordnungsverhältnisse läßt sich dafür schreiben:

$$H_S \approx H_0 \left\{ \exp^{(S)}(-\beta_0 x) [1 - \exp(-\alpha t)] + \frac{2\alpha}{\sigma} \exp\left(-\frac{t}{\sigma\lambda_w}\right) (1 - t^{-1/2} (-) \cdots) + \exp\left(-\frac{\sigma}{2} t\right) (\cdots) \right\}. \quad (94)$$

In analoger Weise sind die asymptotischen Entwicklungen für die Stromdichten und die elektrische Feldstärke herzuleiten. Den Suprastrom kann man einfacher durch Differentiation nach  $x$  aus dem Magnetfeld gewinnen, wobei man aber die vollständige Entwicklung (93) für  $H_y$  hernehmen muß. Das elektrische Feld enthält nur die Dämpfungsglieder  $\exp(-\alpha t)$ ,  $\exp\left(-\frac{t}{\sigma\lambda_w}\right)$  und  $\exp\left(-\frac{\sigma}{2} t\right)$  und ist mit  $\alpha/\lambda_0 \ll 1$  multipliziert. Was bedeuten die eben genannten Dämpfungsglieder? Das erste steht natürlich in unmittelbarem Zusammenhang mit der Art des Einschaltvorganges. Die beiden anderen entsprechen Relaxationsvorgängen. Die Relaxationszeit  $\sigma\lambda_0 \sim 10^{-12}$  sec ist schon bei der Annäherung an den stationären Zustand beim Meissnereffekt aufgetreten. Wegen der Trägheit des Suprastromes ist sie um Größenordnungen länger als diejenige der Normalleiter. Das Dämpfungsglied  $\exp\left(-\frac{\sigma}{2} t\right)$  gehört zu einem Ohmschen Relaxationsvorgang. Unter Berücksichtigung der Trägheit des Ohmschen Stromes ergeben sich Glieder

$$\exp\left(-\frac{1}{2\sigma A} t \pm i \frac{1}{\sqrt{A}} t\right).$$

Die Relaxationszeit ist also  $2\sigma A$  statt  $2/\sigma$ . Schreibt man  $A$  ebenso an, wie es London ursprünglich mit  $\lambda$  getan hat

$$A = \frac{m}{e^2 n} \quad \text{oder} \quad 2\sigma A = 2 \cdot \frac{\sigma m}{e^2 n}$$

( $m$  = Masse des Elektrons,  $e$  = Elementarladung,  $n$  = Zahl der Elektronen je Volumeneinheit), dann steht bis auf den Faktor 2 die Beziehung für die Relaxationszeit da, wie sie in der Elektronentheorie der Metalle auftritt. Diese Relaxationszeit ist um den Faktor  $10^8$  größer als die sich aus dem einfachen Ohmschen Gesetz ergebende, aber um den Faktor  $10^{-2}$  kleiner als diejenige des gekoppelten Supra-Ohm-Stromsystems ( $\sigma\lambda$ ).

Nach dem Abklingen der Ausgleichvorgänge spielt nur noch das in Gl. (94) mit (S) bezeichnete Glied eine Rolle. Es beschreibt ein Magnetfeld, wie es eine quasistationäre Theorie liefern würde; denn an der Grenzfläche wächst ein Magnetfeld nach dem Gesetz  $1 - \exp(-\alpha t)$ , während der Abfall eines Feldes nach dem Innern der Formel  $\exp(-\beta_0 x)$  gehorcht. Die Zeit, die ungefähr verstreicht, bis sich der Supraleiter quasistationär verhält, entspricht der Durchlaufzeit einer Strecke von 100 bis 1000 Eindringtiefen durch eine elektromagnetische Welle. In dieser Entfernung vom Rand sind übrigens die Amplituden des Wellenkopfes stärker gedämpft, als es der Feldabfall im stationären Zustand nach dem  $\exp(-\beta_0 x)$ -Gesetz ist. Da das stationäre Feld nur innerhalb der Tiefe einiger Eindringtiefen überhaupt von Bedeutung ist, kann man sich bei der Betrachtung der Vorgänge im Supraleiter, verursacht durch einen Einschaltvorgang, oder durch eine auftreffende elektromagnetische Welle, auf eine Randzone beschränken.

Die physikalisch interessierenden Vorgänge sind also die folgenden: Eine elektromagnetische Wellenfront breitet sich im Supraleiter ebenso wie im Normalleiter aus. Die Amplituden des Wellenkopfes werden sehr stark  $\left[ \text{wie } \exp \left( -\frac{\sigma}{2} \frac{x}{c} \right) \right]$  gedämpft. Die ankommende Welle setzt erst einmal den Ohmschen Strom in Gang. Dieser facht dann den Suprastrom an, der seinerseits nach Größe und Wirkung den Ohmschen Strom alsbald übertrifft. Das ist verständlich, weil der Ohmsche Strom energieverzehrend ist, der Suprastrom aber nicht. Der Ohmsche Strom wird so induziert, daß er das Innere des Supraleiters vor dem sich im Vakuum aufbauenden Feld abzuschirmen versucht. Diese Funktion hat im Dauerzustand der Suprastrom. Die Übertragung der Schirmwirkung vom Ohmschen auf den Suprastrom hat Relaxationsvorgänge zur Folge, die etwa  $10^7$  (bzw.  $10^3$ )mal so lang dauern als Relaxationsvorgänge in Normalleitern von gleichem  $\sigma$ . Der Faktor erklärt sich aus der Kopplung der Stromsysteme bei instationären Erscheinungen. Die Ausgleichvorgänge sind für die Rückwirkung des Supraleiters auf das Vakuum wichtig. Nach dem Abklingen, also fast während des ganzen Einschaltvorganges — Relaxationszeit  $\sigma \lambda_0 \sim 10^{-12}$  sec; Einschaltzeit  $\frac{1}{\alpha} \gg$  dagegen — reflektiert der Supraleiter praktisch ideal, d. h. der Suprastrom schirmt das Innere gegen das gerade am Rande vorhandene Feld ab, verhält sich also quasistationär. Während der ganzen Vorgänge bleibt das Innere des Supraleiters, das mehr als einige Eindringtiefen vom Rand entfernt ist praktisch, ohne Felder und Ströme. Wichtig ist die Tatsache, daß eine Theorie der Einschaltvorgänge konsequent nur bei gleichzeitiger Existenz der beiden Strommechanismen durchgeführt werden kann.

Aber ich wollte noch auf etwas anderes hinweisen: v. Laue schreibt dem Suprastrom eine Impulsdichte  $\lambda_0' \mathfrak{H}$  zu. Diese besitzt bei dem hier untersuchten Einschaltvorgang nur eine  $z$ -Komponente. Dem entspricht eine ponderomotorische Kraftdichte in der  $z$ -Richtung; denn der Suprastromimpuls wächst von Null auf einen Endwert an. Die Kraftdichte ist senkrecht zum Magnetfeld und senkrecht zum Poyntingschen Vektor, der hier nur eine  $x$ -Komponente hat, gerichtet. In Richtung des Poyntingschen Vektors wirkt selbstverständlich der Strahlungsdruck. Gerade die eben beschriebene Änderung des Suprastromimpulses braucht man im Falle einer Kugel zur Erklärung der an ihr auftretenden Drehimpulsänderung beim Umschalten eines äußeren Magnetfeldes.

### Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit werden die elektromagnetischen Vorgänge, d. h. die Verdrängung des Magnetfeldes (nach Meissner), beim Abkühlen eines Supraleiters im äußeren longitudinalen Magnetfeld unter den Sprungpunkt untersucht, indem die Gleichungen der v. Laueschen Theorie mit zeitlich veränderlicher Eindringtiefe gelöst werden. Die Thermodynamik des Überganges  $n \rightarrow s$  im Magnetfeld wird dabei nicht berücksichtigt, weil es dazu einer Thermodynamik der irreversiblen Prozesse im Zwischenzustand bedürfte. Am Sprungpunkt soll die Eindringtiefe unendlich sein. Sie sinkt beim Abkühlen. Nach einer gewissen endlichen Zeit soll der Supraleiter eine bestimmte Temperatur erreicht haben, die dann konstant bleibt. Die Eindringtiefe sinkt also von Unendlich auf einen festen Wert. Bei Unterschreitung des Sprungpunkts ist ein homogenes Magnetfeld im Innern des Supraleiters keine mögliche Lösung der v. Laueschen Gleichungen. Unmittelbar unterhalb des Sprungpunktes nimmt das Magnetfeld im Innern des Supraleiters

räumlich homogen ab. Dieses Verhalten ist nur möglich, wenn Ohmsche Ströme und gleich starke, aber entgegengesetzt gerichtete Suprastrome fließen. Der Ohmsche Strom ist wegen des induzierten elektrischen Feldes notwendig, während der Suprastrom dafür sorgt, daß das Innere des Supraleiters stromlos bleibt ( $\text{rot } \vec{S} = 0$ ). Die Stetigkeitsbedingung für das Feld in der Grenzfläche zwischen Supraleiter und Vakuum hat zur Folge, daß die Feldabnahme gegen den Rand zu immer schwächer wird. Hier gewährleistet zunächst der Ohmsche Strom, dann aber sehr rasch der Suprastrom die Erfüllung der Gleichung  $c \text{ rot } \vec{S} = \vec{J}$  — die Vorgänge sollen so langsam erfolgen, daß der Verschiebungsstrom vernachlässigt werden kann. Der Randeffect wächst mit sinkender Eindringtiefe. Das Feld wird also von innen nach außen gedrängt. Hat die Temperatur ihren Endwert erreicht und bleibt konstant, so stellt sich der stationäre Zustand mit der Relaxationszeit  $\sigma \lambda_0 \sim 10^{-12}$  sec ein.

Im zweiten Teil wird die Wirkung eines idealisierten Einschaltvorganges eines äußeren Magnetfeldes auf einen Supraleiter konstanter Temperatur berechnet. Zu diesem Zweck betrachtet man eine elektromagnetische Welle von solcher Gestalt, daß nach Reflexion der Welle am Supraleiter das Magnetfeld im Vakuum sich immer mehr einem homogenen nähert, während das elektrische Feld allmählich verschwindet. Der Wellenkopf, der sich im Supraleiter fortpflanzenden elektromagnetischen Störung, breitet sich ebenso aus, wie im Normalleiter mit gleichem  $\sigma$ . Er erleidet insbesondere dieselbe starke Dämpfung durch die von ihm induzierten Ohmschen Ströme. Erst diese setzen dann den Suprastrommechanismus in Gang. Zunächst schirmt also der Ohmsche Strom das Innere des Supraleiters vor dem Magnetfeld ab. Der Suprastrom übernimmt diese Funktion und übertrifft einmal in Gang gekommen den Ohmschen Strom immer mehr. Es treten Relaxationsvorgänge des Systems Ohmscher Strom und Suprastrom (Rel.-Zeit  $\sigma \lambda \sim 10^{-12}$  sec) und des Ohmschen Stroms allein (Rel.-Zeit  $\frac{2}{\sigma} \sim 10^{-10}$  sec, bei Berücksichtigung der Trägheit des Ohmschen Stromes  $2\sigma \lambda \sim 10^{-14}$  sec). Nach dem Abklingen dieser Vorgänge reflektiert der Supraleiter praktisch ideal. Der Suprastrommechanismus verhält sich quasistationär, d. h. er schirmt das Innere des Supraleiters gegen das gerade an der Grenzfläche vorhandene Magnetfeld ab, wobei der für den stationären Zustand so charakteristische exponentielle Abfall der Stromdichte von der Grenzfläche weg auftritt. Die elektromagnetische Welle hat zweierlei Kraftwirkungen auf den Supraleiter. In ihrer Fortpflanzungsrichtung wirkt der Strahlungsdruck. Aber auch senkrecht dazu und senkrecht zum Magnetfeld ergibt sich wegen der Änderung des v. Laueschen Suprastromimpulses eine Kraftwirkung.

Wenn auch die eigentliche Erklärung der Supraleitung von der Elektronentheorie der Metalle her erfolgen muß, ist es doch wichtig, die Leistungsfähigkeit der v. Laueschen Theorie, insbesondere ihre Notwendigkeit zur Behandlung nichtstationärer Vorgänge, einmal zu zeigen.

Herrn Professor W. Meissner möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die ständige Förderung, die er mir zuteil werden ließ, aussprechen. Dem bayerischen Staatsministerium für Unterricht und Kultur danke ich verbindlichst dafür, daß es durch Gewährung eines Stipendiums die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglichte.

München, Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule.  
(Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1949.)

## Zur Theorie des momentfreien Kreisels

Von F. K. Rubbert

### Inhaltsübersicht

Die Formeln zur Beschreibung der Bewegung des momentfreien unsymmetrischen Kreisels werden einfacher und anschaulicher, wenn man die beiden halben Hauptöffnungswinkel des Präzessionskegels einführt. Bei der Poincot-Bewegung ist es vorteilhaft, die „Vektordifferentialgleichung zweiter Art“ anzuwenden. Für die „mittlere“ Präzessionsgeschwindigkeit und die „mittlere“ Rotationsgeschwindigkeit der Kreiselachse werden strenge Formeln und einfache Näherungen angegeben.

### 1. Einleitung

Die Bewegungsgleichungen des momentfreien unsymmetrischen Kreisels hat schon Euler aufgestellt und auf Quadraturen zurückgeführt. In diesem Differentialgleichungssystem treten die Komponenten des Drehvektors als Quasikoordinaten auf, d. h. die Bestimmung der Lagekoordinaten erfolgt indirekt. Das hat den großen Nachteil, daß die Integrationskonstanten die Anfangswerte der anschaulichen Eulerschen Winkel nicht explizit enthalten. Nachstehend soll nun gezeigt werden, wie man den Neigungswinkel der Kreiselachse (rotierende Hauptträgheitsachse des Kreisels) sehr einfach direkt in seiner Zeitabhängigkeit bestimmen kann, und hiermit lassen sich alle anderen Winkel und Winkelgeschwindigkeiten als Funktionen der Zeit berechnen. Als Integrationskonstanten kommen dabei nur der Anfangswinkel  $\alpha$  der Neigung und der konstante Drallbetrag vor; in die auftretenden elliptischen Integrale dritter Gattung geht  $\alpha$  direkt als Parameter ein. Durch diese Konstanten lassen sich die von Greenhill eingeführten Hilfsgrößen („mittlere“ Drehgeschwindigkeit und „mittleres“ Trägheitsmoment) leicht darstellen. Besonders wichtig ist die Darstellung des Moduls der elliptischen Funktionen durch  $\tan \alpha$  und die Hauptträgheitsmomente.

Die allgemeine Bewegung der Kreiselachse setzt sich zusammen aus ihrer Rotation, ihrem Umlauf um die raupfeste Drallachse (Präzession) und einem periodischen Schwanken ihres Neigungswinkels (Nutation). Zwischen den trigonometrischen Funktionen der beiden Begrenzungswinkel der Neigung, die die beiden halben Hauptöffnungswinkel des Präzessionskegels sind, bestehen einfache Beziehungen von fundamentaler Wichtigkeit. Der Kosinusquotient dieser Winkel bestimmt den komplementären Modul der Amplitudenfunktion. Das Verhältnis der Sinus hängt nur von den Trägheitsmomenten ab. Von diesem „Sinussatz“ werden wir oft Gebrauch machen. Bei der Herpolhodiekurve zeigt sich die Bedeutung des Tangensquotienten.

Der Drallbetrag kann einerseits durch den Anfangswert der Präzessionsgeschwindigkeit und andererseits durch den Anfangswert der Rotationsgeschwindigkeit und  $\cos \alpha$  ausgedrückt werden. Der sich damit ergebende Zusammenhang zwischen

diesen beiden Winkelgeschwindigkeiten zeigt, daß das Eintreten der momentfreien Bewegung bei einem unsymmetrischen Kreisel an die gleiche Bedingung gebunden ist wie bei einem symmetrischen, nämlich an das Bestehen der bekannten „Präzessionsgleichung“ zwischen den Anfangswerten.

Die Berechnung des Präzessionswinkels als Funktion der Zeit führt auf ein elliptisches Integral dritter Gattung und dieses auf Thetafunktionen (bzw. Zeta- und Omegafunktionen). Dabei zeigt sich, daß zwei Bestandteile auftreten, von denen einer proportional mit der Zeit wächst, während der andere kleine Schwankungen während eines Umlaufs zum Ausdruck bringt. Der Proportionalitätsfaktor der Zeit ist die „mittlere“ Präzessionsgeschwindigkeit. Ihre direkte Berechnung ist viel einfacher, da das elliptische Integral dritter Gattung dann ein „vollständiges“ ist, das nach Legendre durch die von ihm normierten und tabellierten elliptischen Integrale erster und zweiter Gattung ausgedrückt werden kann. Da sich die von Legendre für Integrale dieser Art angegebene Formel hier nicht gut eignet, hat der Verfasser von einer anderen Gebrauch gemacht:

$$\frac{1}{K} \int_0^K \frac{dx}{1 + k^2 \tan^2 \sigma \sin^2 x} = \cos^2 \sigma + \frac{\sin \sigma}{\sqrt{1 + k^2 \tan^2 \sigma}} L(\sigma, k) \quad (1)$$

mit

$$L(\sigma, k) = E(\sigma, k') - \frac{K - E}{K} F(\sigma, k'). \quad (2)$$

Hier bedeuten in der üblichen Weise  $K$  und  $E$  die vollständigen elliptischen Normalintegrale erster und zweiter Gattung mit dem Modul  $k$ . Speziell ist

$$L(\sigma, 0) = \sin \sigma, \quad L(\sigma, 1) = 0. \quad (3)$$

Durch Reihenentwicklung kann man für  $L(\sigma, k)$  eine sehr einfache und bei kleinem Modul recht genaue Näherungsformel herleiten:

$$L(\sigma, k) = k' \sin \sigma + O(k^4). \quad (4)$$

Auf die  $L$ -Funktion führt auch ein anderes vollständiges elliptisches Integral dritter Gattung<sup>1)</sup>

$$\frac{1}{K} \int_0^K \frac{dx}{1 - k^2 \lambda^2 \sin^2 x} = \frac{\lambda}{\sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - k^2 \lambda^2)}} L(\sigma, k). \quad (5)$$

$\sigma$  bestimmt sich durch die Gleichung

$$\sin \sigma = \frac{1}{k'} \sqrt{1 - \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2}; \quad (6)$$

umgekehrt ist

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{1 - k'^2 \sin^2 \sigma}}. \quad (7)$$

Aus dem Faktor geht hervor, daß die Gültigkeit des Integrals (5) auf

$$\frac{1}{k} > \lambda > 1$$

beschränkt ist. Ein solches Integral tritt bei dem Polarwinkel der Herpolhodiekurve auf; durch Anwendung der Formeln (5) und (4) kann dieser daher in der

<sup>1)</sup> Auch hier hat der Verfasser statt der Legendreschen Formel eine andere benutzt; auf ihren Zusammenhang soll in seiner Arbeit „Zur Anwendung der elliptischen Integrale dritter Gattung“ eingegangen werden. Dort werden auch die in der Einleitung angeführten Formeln bewiesen werden.

einfachsten Weise streng und genähert bestimmt werden. Hess<sup>2)</sup> hat diesen Winkel mit Hilfe von Thetafunktionen berechnet.

Die „mittlere“ Rotationsgeschwindigkeit der Kreiselachse ergibt sich ohne Ausführung einer Quadratur. Eine gute Näherung für sie konnte der Verfasser durch Anwendung der Formel

$$K = \frac{\pi}{2} (1 - k^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\pi}{2\sqrt{k'}} \quad (8)$$

gewinnen. Diese Näherungsformel für das vollständige elliptische Integral erster Gattung hat nicht nur den Vorteil, seinen Gesamtverlauf qualitativ richtig wiederzugeben, sondern ist auch recht genau; ihr Fehler ist kleiner als  $-\frac{1}{128}\pi k^4$ .

Die Bewegung des momentfreien unsymmetrischen Kreisels kann nicht nur durch die bekannte Vektordifferentialgleichung ausgedrückt werden, sondern es gibt auch eine „Vektordifferentialgleichung zweiter Art“, deren Dyade — im Gegensatz zur Trägheitsdyade — die Anfangsbedingungen enthält. Aus dieser neuen Differentialgleichung folgt sofort die Gleichung des Polhodiekegels; auch die Differentialgleichung des Polarwinkels der Herpolhodiekurve bekommt man aus ihr in der natürlichsten Weise.

Bemerkenswert ist auch folgendes Ergebnis: Das Quadrat des Tangens des halben Öffnungswinkels des Polhodiekegels und des Herpolhodiekegels schwankt in der gleichen Weise zwischen seinen Begrenzungen, wie das Quadrat des Kosinus des halben Öffnungswinkels des Präzessionskegels und die Norm des Drehvektors bzw. die Norm des Herpolhodievektors. Die Bedingungen für das Eintreten der epizykloidalen bzw. der perizykloidalen Bewegung lassen sich durch Einführung des „reduzierten Drehvektors“ leicht angeben.

Für einen nur wenig unsymmetrischen Kiesel darf der auftretende Amplitudensinus durch den gewöhnlichen Sinus ersetzt werden; man erhält so die erste Näherung unseres Problems. Es ist aber stets wichtig, sich über die Größe der vernachlässigten Glieder Rechenschaft abzulegen. Das ist nun leicht möglich, wenn man das strenge Bewegungsgesetz kennt, und zwar braucht man dazu die Näherungsformel

$$\sin^2 x = \sin^2 \alpha x + \frac{1}{8} k^2 \sin^2 2\alpha x; \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{\pi}{2K} \approx \sqrt{k'} \quad (10)$$

bedeutet das Verhältnis der Perioden der beiden Sinusfunktionen. Anwendung von (9) würde die zweite Näherung ergeben. Bei einem symmetrischen Kiesel (zwei gleiche äquatoriale Trägheitsmomente) reduzieren sich die elliptischen Funktionen wegen  $k=0$  streng auf die trigonometrischen; der Übergang zu diesem Spezialfall ist deshalb leicht ausführbar und ergibt die bekannten einfachen Formeln. Auch für den aperiodischen Grenzfall werden die Bewegungsgesetze einfacher, da für  $k=1$  die elliptischen Funktionen in Hyperbelfunktionen übergehen.

## 2. Die Grundgleichungen

Zunächst seien kurz die fundamentalen Gleichungen zusammengestellt, die bei den folgenden Ausführungen gebraucht werden.

<sup>2)</sup> W. Hess, Das Rollen einer Fläche zweiten Grades. Diss. München 1880, S. 34.

Die momentfreie Bewegung eines starren Körpers, der mit völliger Drehfreiheit in seinem Schwerpunkt festgehalten wird, erfolgt mit konstantem Drallvektor. Die fundamentale Vektordifferentialgleichung lautet

$$\dot{\mathfrak{L}} + [\mathfrak{L} \mathfrak{u}] = 0. \quad (1)$$

Hier bezieht sich die durch den Punkt angedeutete Ableitung von  $\mathfrak{L}$  nach der Zeit nur auf ihre skalaren Komponenten.

Der Drallvektor  $\mathfrak{L}$  ist eine lineare Vektorfunktion des Drehvektors  $\mathfrak{u}$ :  $\mathfrak{L} = \Phi \cdot \mathfrak{u}$ ;  $\Phi$  heißt Trägheitsdyade. Aus (1) folgt  $(\mathfrak{L} \mathfrak{L}) = L^2 = \text{const.}$  und  $(\mathfrak{L} \mathfrak{u}) = 2T = \text{const.}$ ; die Aussagen dieser beiden Gleichungen bezeichnet man als Drallsatz bzw. Energiesatz.

Wir benutzen ein körperfestes System  $i, j, k$  und ein raumfestes System  $i_0, j_0, k_0$  mit dem Schwerpunkt als Ursprung. Ihre gegenseitige Lage bestimmen die Eulerschen Winkel  $\vartheta$  (Neigungswinkel),  $\varphi$  (Rotationswinkel),  $\psi$  (Präzessionswinkel). Der Einheitsvektor  $\mathfrak{k}$  werde in die Richtung der Kreiselachse, der Einheitsvektor  $\mathfrak{k}_0$  in die Richtung des raumfesten Drallvektors gelegt. Die Komponenten von  $\mathfrak{L}$  im körperfesten System sind

$$X = L \sin \varphi \sin \vartheta, \quad Y = L \cos \varphi \sin \vartheta, \quad Z = L \cos \vartheta. \quad (2)$$

Das körperfeste System falle mit den Hauptträgheitsachsen zusammen; dann hat die Trägheitsdyade die einfache Gestalt

$$\Phi = A \mathfrak{i} \mathfrak{i} + B \mathfrak{j} \mathfrak{j} + C \mathfrak{k} \mathfrak{k}. \quad (3)$$

Bezeichnet man die Komponenten des Drehvektors mit  $p, q, r$ , so ist hiermit

$$X = A p, \quad Y = B q, \quad Z = C r. \quad (4)$$

und (1) zerfällt in die Eulerschen Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} A \dot{p} &= (B - C) q r, \\ B \dot{q} &= (C - A) r p, \\ C \dot{r} &= (A - B) p q. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Energiesatz und Drallsatz sind intermediäre Integrale dieses Differentialgleichungssystems:

$$2T = A p^2 + B q^2 + C r^2, \quad (6)$$

$$L^2 = A^2 p^2 + B^2 q^2 + C^2 r^2. \quad (7)$$

Aus ihnen erhält man durch Elimination von  $p$  bzw.  $q$  bzw.  $r$  die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} 2TA - L^2 &= B(A - B) q^2 + C(A - C) r^2, \\ 2TB - L^2 &= C(B - C) r^2 + A(B - A) p^2, \\ 2TC - L^2 &= A(C - A) p^2 + B(C - B) q^2. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Ergänzt man die Gln. (6) und (7) durch die Identität  $u^2 = \dot{p}^2 + \dot{q}^2 + \dot{r}^2$ , so kann nach den Komponenten aufgelöst werden; es ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} p^2 &= \frac{BC}{(A - B)(A - C)} (u^2 - a^2), \quad q^2 = \frac{CA}{(B - C)(B - A)} (u^2 - b^2), \\ r^2 &= \frac{AB}{(C - A)(C - B)} (u^2 - c^2). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

mit

$$a^2 = \frac{2T(B + C) - L^2}{BC}, \quad b^2 = \frac{2T(C + A) - L^2}{CA}, \quad c^2 = \frac{2T(A + B) - L^2}{AB}. \quad (10)$$

Ferner ist

$$\left. \begin{aligned} a^2 - b^2 &= \frac{A-B}{ABC} (2TC - L^2), \quad b^2 - c^2 = \frac{B-C}{ABC} (2TA - L^2), \\ c^2 - a^2 &= \frac{C-A}{ABC} (2TB - L^2). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

### 3. Der Neigungswinkel als Funktion der Zeit

Der Neigungswinkel  $\vartheta$  steht mit der Komponente  $r$  des Drehvektors in einem sehr einfachen Zusammenhang:

$$r = \frac{L}{C} \cos \vartheta. \quad (1)$$

Deshalb wollen wir die Trennung der Veränderlichen bei der dritten Eulerschen Gleichung

$$\dot{r} = \frac{A-B}{C} p q \quad (2)$$

durchführen. Hierzu benutzen wir die Gln. (2; 8); sie ergeben

$$\left. \begin{aligned} p^2 &= \frac{C(B-C)}{A(A-B)} \left\{ -\frac{2TB-L^2}{C(B-C)} + r^2 \right\}, \\ q^2 &= \frac{C(A-C)}{B(A-B)} \left\{ \frac{2TA-L^2}{C(A-C)} - r^2 \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Setzen wir nun

$$\cos^2 \alpha = \frac{C}{L^2} \frac{2TA-L^2}{A-C}, \quad \cos^2 \beta = \frac{C}{L^2} \frac{2TB-L^2}{B-C}, \quad (4)$$

so lautet die Differentialgleichung für  $\cos \vartheta$

$$\frac{d \cos \vartheta}{dt} = \pm \frac{L}{C} \sqrt{\frac{(A-C)(B-C)}{AB}} \sqrt{(\cos^2 \alpha - \cos^2 \vartheta)(\cos^2 \vartheta - \cos^2 \beta)}. \quad (5)$$

Hieraus erkennt man, daß  $\vartheta$  zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  schwankt. Die Bewegung beginne zur Zeit  $t = 0$  mit dem Neigungswinkel  $\alpha$ ; hierfür haben wir das negative Zeichen zu wählen. Die Integration unserer Differentialgleichung gelingt leicht durch den Ansatz

$$\cos \vartheta = \sqrt{\cos^2 \alpha - (\cos^2 \alpha - \cos^2 \beta) \sin^2 \sigma};$$

es folgt damit

$$\tau = \int_0^\sigma \frac{d\sigma}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \sigma}},$$

also  $\sigma = \text{am}(\tau, k)$ . Hier bedeutet

$$k = \sqrt{1 - \left( \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \right)^2} \quad (6)$$

den Modul der Amplitudenfunktion; ferner ist

$$\tau = h t \quad (7)$$

und

$$h = \frac{L}{C} \sqrt{\frac{(A-C)(B-C)}{AB}} \cos \alpha. \quad (8)$$

Einsetzen der Amplitudenfunktion ergibt

$$\cos^2 \vartheta = \cos^2 \alpha - (\cos^2 \alpha - \cos^2 \beta) \sin^2 \tau; \quad (9)$$

wegen (6) können wir hierfür einfacher schreiben

$$\cos \vartheta = \cos \alpha \, \text{dn} \, \tau. \quad (10)$$

Die Schwankung zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  erfolgt also periodisch. Die Dauer einer Nutation ist  $T = 2K/h$  und Einsetzen des Wertes von  $h$  führt zu

$$T = 2 \frac{C}{L} \sqrt{\frac{AB}{(A-C)(B-C)}} \frac{K}{\cos \alpha} \quad (11)$$

Für den zu  $k$  komplementären Modul gilt die besonders einfache Formel

$$k' = \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \quad (12)$$

Für kleine Schwankungen ( $\alpha \approx \beta$ ) wird  $\sin \tau \approx \sin \kappa \tau$ ; in erster Näherung ist daher

$$\cos^2 \vartheta = \frac{1}{2} (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta) + \frac{1}{2} (\cos^2 \alpha - \cos^2 \beta) \cos 2ft; \quad (13)$$

hier ist nach (7), (12) und (1; 10)

$$f = \frac{\pi}{2K} h \approx \frac{L}{C} \sqrt{\frac{(A-C)(B-C)}{AB}} \sqrt{\cos \alpha \cos \beta} \quad (14)$$

Nach (4) besteht zwischen den beiden Begrenzungswinkeln der Zusammenhang

$$\frac{\sin \beta}{\sin \alpha} = \sqrt{\frac{B(A-C)}{A(B-C)}} \quad (15)$$

Mit dieser wichtigen Gleichung — deren Aussage wir kurz als „Sinussatz“ bezeichnen wollen — läßt sich  $k$  nur durch  $\alpha$  ausdrücken:

$$k = \tan \alpha \sqrt{\frac{C(A-B)}{A(B-C)}} \quad (16)$$

Für eine periodische Bewegung ist erforderlich, daß  $k$  reell und  $< 1$  ist. Das ist aber nur möglich, wenn entweder

$$A > B > C \quad \text{oder} \quad A < B < C$$

ist und in jedem Fall die Ungleichung besteht

$$|\tan \alpha| < \sqrt{\frac{A(B-C)}{C(A-B)}} \quad (17)$$

Wenden wir den Sinussatz auf (9) an, so läßt sich die Zeitabhängigkeit des Neigungswinkels darstellen durch

$$\sin \vartheta = \sin \alpha \sqrt{1 + \frac{C(A-B)}{A(B-C)} \sin^2 \tau} \quad (18)$$

Für  $\tau = K$  ergibt sich damit wegen (16)

$$\frac{\sin \beta}{\sin \alpha} = \sqrt{1 + k^2 \cot^2 \alpha} \quad (19)$$

und hieraus

$$\sin \beta = \sqrt{1 - k'^2 \cos^2 \alpha} \quad (20)$$

$\vartheta$  ist der halbe Öffnungswinkel des Präzessionskegels, der von der Kreiselachse bei ihrem Umlauf um die raumfeste Drallachse gebildet wird;  $\alpha$  und  $\beta$  sind seine beiden halben Hauptöffnungswinkel.

#### 4. Das mittlere Trägheitsmoment und die mittlere Drehgeschwindigkeit

Die Konstante  $s = 2T/L$  hat die Bedeutung einer „mittleren“ Drehgeschwindigkeit. Mit  $D = L^3/2T$  läßt sich auch ein „mittleres“ Trägheitsmoment definieren. Ihre Anwendung ergibt

$$L = Ds, \quad 2T = Ds^2. \quad (1)$$

Ferner ist, wenn zur Abkürzung  $a^2 - s^2 = a_1^2$  usw. gesetzt wird,

$$a_1^2 = -\frac{(B-D)(C-D)}{BC} s^2, \quad b_1^2 = -\frac{(C-D)(A-D)}{CA} s^2, \quad c_1^2 = -\frac{(A-D)(B-D)}{AB} s^2. \quad (2)$$

Seiner Definition gemäß ist  $D$  von den Anfangsbedingungen abhängig; mit (3; 4) können wir es durch die Hauptträgheitsmomente und  $\alpha$  bzw.  $\beta$  darstellen:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{A} \sin^2 \alpha + \frac{1}{C} \cos^2 \alpha = \frac{1}{B} \sin^2 \beta + \frac{1}{C} \cos^2 \beta. \quad (3)$$

$D$  liegt also zwischen  $B$  und  $C$ . Ferner folgt hieraus

$$\frac{A-D}{D} = \frac{A-C}{C} \cos^2 \alpha, \quad \frac{B-D}{D} = \frac{B-C}{C} \cos^2 \beta, \quad \frac{C-D}{D} = \frac{C-B}{B} \sin^2 \beta. \quad (4)$$

Durch Multiplikation von (3) mit  $L$  bekommen wir ähnliche Ausdrücke für  $s$ . Aus (3; 8) ergibt sich für den Zusammenhang von  $s$  und  $h$

$$\frac{s}{h} = \frac{C}{D} \sqrt{\frac{AB}{(A-C)(B-C)}} \frac{1}{\cos \alpha} = \sqrt{\frac{AB}{(A-D)(B-D)}} \cos \beta. \quad (5)$$

Mit (4) können wir auch  $a_1$  bzw.  $b_1$  mit  $h$  in Verbindung bringen:

$$a_1 = h \tan \alpha \cos \beta, \quad b_1 = h \sin \beta \quad (6)$$

und damit ist

$$\frac{b_1}{a_1} = \frac{\tan \beta}{\tan \alpha} = \sqrt{\frac{B(A-D)}{A(B-D)}}. \quad (7)$$

Wichtig ist auch folgende Identität

$$\frac{L^2 - 2TC}{L^2} = \frac{A-C}{A} \sin^2 \alpha = \frac{B-C}{B} \sin^2 \beta, \quad (8)$$

die sich mit (4) leicht ergibt, wenn  $D$  und  $s$  eingeführt werden.

## 5. Der Drehvektor als Funktion der Zeit

Nach (3; 1) ist mit (3; 10)

$$r = \frac{L}{C} \cos \alpha \, dn \, \tau. \quad (1)$$

Setzen wir diesen Wert von  $r$  in die Formeln (3; 3) ein, so ergibt sich mit (3; 15) für die beiden anderen Komponenten des Drehvektors

$$p = \frac{L}{A} \sin \alpha \, cn \, \tau, \quad q = -\frac{L}{B} \sin \beta \, sn \, \tau. \quad (2)$$

Die Vorzeichen sind so zu wählen, weil sonst die Eulerschen Gleichungen nicht erfüllt werden.

Andererseits folgt durch Kombination von (2; 2) und (2; 4)

$$p = \frac{L}{A} \sin \varphi \sin \vartheta, \quad q = \frac{L}{B} \cos \varphi \sin \vartheta \quad (3)$$

und damit bekommen wir mit Hilfe des Sinussatzes

$$\tan \varphi = -\sqrt{\frac{A(B-C) \, cn \, \tau}{B(A-C) \, sn \, \tau}}. \quad (4)$$

Mit (3; 4) und (4; 8) können wir statt (2; 11) schreiben

$$\left. \begin{aligned} a^2 - c^2 &= \left(\frac{L}{C}\right)^2 \frac{(A-C)(B-C)}{AB} \cos^2 \beta, \quad b^2 - c^2 = \left(\frac{L}{C}\right)^2 \frac{(A-C)(B-C)}{AB} \cos^2 \alpha, \\ b^2 - a^2 &= \left(\frac{L}{A}\right)^2 \frac{(A-B)(A-C)}{BC} \sin^2 \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die entsprechende Umformung von (2; 10) führt zu den Formeln

$$\left(\frac{a}{L}\right)^2 = \left(\frac{\sin \beta}{B}\right)^2 + \left(\frac{\cos \beta}{C}\right)^2, \quad \left(\frac{b}{L}\right)^2 = \left(\frac{\sin \alpha}{A}\right)^2 + \left(\frac{\cos \alpha}{C}\right)^2. \quad (6)$$

Um  $u$  als Funktion der Zeit darzustellen, setzen wir die zweite Gl. (2) in (2; 9) ein und finden bei Beachtung von (3; 15) und der dritten Gl. (5)

$$u^2 = b^2 - (b^2 - a^2) \sin^2 \tau. \quad (7)$$

Der Betrag des Drehvektors schwankt also zwischen den beiden Werten  $a$  und  $b$ . Diesen bekannten Ausdruck für  $u^2$  kann man auch direkt durch Integration der Differentialgleichung

$$\frac{1}{2} \frac{du^2}{d\tau} = \pm \sqrt{-(u^2 - a^2)(u^2 - b^2)(u^2 - c^2)} \quad (8)$$

erhalten; sie entsteht aus  $u \dot{u} = p \dot{p} + q \dot{q} + r \dot{r}$  durch Anwendung der Eulerschen Gleichungen und der Beziehungen (2; 9).

Die physikalische Bedeutung von  $c$  ( $c$  ist imaginär) erkennt man durch Vergleich der zweiten Gl. (5) mit (3; 8); es ergibt sich

$$h^2 = b^2 - c^2. \quad (9)$$

Auch den Modul der elliptischen Funktionen kann man leicht durch  $a, b, c$  ausdrücken; durch Vergleich von (5) mit (3; 15) folgt

$$k^2 = \frac{b^2 - a^2}{b^2 - c^2}. \quad (10)$$

## 6. Die Vektordifferentialgleichung zweiter Art

Wir sind bei unserer Untersuchung von der bekannten Differentialgleichung (2; 1) ausgegangen. Jetzt wollen wir eine andere Vektordifferentialgleichung herleiten, die auch die Bewegung des momentfreien Kreiseis beschreibt und für die Poincot-Bewegung sehr vorteilhaft ist. Dazu gehen wir aus von dem Vektorprodukt

$$[u \dot{u}] = i(q \dot{r} - \dot{q} r) + j(r \dot{p} - \dot{r} p) + k(p \dot{q} - \dot{p} q).$$

Durch Anwendung der Eulerschen Gleichungen (2; 5) folgt hieraus

$$[u \dot{u}] = i \frac{p}{B C} \{B(A - B) q^2 + C(A - C) r^2\} + j \frac{q}{C A} \{C(B - C) r^2 + A(B - A) p^2\} + k \frac{r}{A B} \{A(C - A) p^2 + B(C - B) q^2\}.$$

Die Klammerausdrücke stellen nach (2; 8) bekannte Konstanten dar. Auf diese Weise bekommen wir die Differentialgleichung

$$[u \dot{u}] = \Omega \cdot u \quad (1)$$

mit

$$\Omega = \frac{2TA - L^2}{BC} ii + \frac{2TB - L^2}{CA} jj + \frac{2TC - L^2}{AB} kk. \quad (2)$$

Diese Dyade enthält im Gegensatz zur Trägheitsdyade auch die Anfangsbedingungen; wegen (3; 4) und (4; 8) können wir ihr auch folgende Form geben

$$\Omega = \left(\frac{L}{C}\right)^2 \frac{A - C}{B} \cos^2 \alpha ii + \left(\frac{L}{C}\right)^2 \frac{B - C}{A} \cos^2 \beta jj - \left(\frac{L}{A}\right)^2 \frac{A - C}{B} \sin^2 \alpha kk. \quad (3)$$

Mit Anwendung von  $s$  und  $D$  geht  $\Omega$  über in

$$\Omega = s^2 \frac{D}{ABC} \{A(A - D) ii + B(B - D) jj + C(C - D) kk\}. \quad (4)$$

## 7. Polhodiekurve und Polhodiekegel

Wird  $u$  als Ortsvektor betrachtet, so folgt aus der Energiegleichung

$$\frac{A}{D} \left( \frac{p}{s} \right)^2 + \frac{B}{D} \left( \frac{q}{s} \right)^2 + \frac{C}{D} \left( \frac{r}{s} \right)^2 = 1, \quad (1)$$

daß der Endpunkt von  $u$  auf einem Ellipsoid, dem Poincot-Ellipsoid, liegt. Bestimmen wir mit den bekannten Methoden der analytischen Geometrie die Tangentialebene an einen Punkt  $(p, q, r)$  und ihren Abstand vom Ursprung, so zeigt sich, daß dieser Abstand konstant und gleich dem im 4. Abschnitt definierten  $s$  ist. Aus  $2T = (u \cdot \Omega) = sL$  erkennen wir ferner, daß diese invariable Ebene, auf der das Poincot-Ellipsoid (ohne Gleiten) rollt, den Drallvektor senkrecht schneidet. Der Berührungspunkt der invariablen Ebene und des Poincot-Ellipsoids beschreibt auf diesem die Polhodiekurve; ihre Projektionen auf die drei Koordinatenebenen werden durch (2; 8) dargestellt. Da  $u$  auch auf dem coaxialen Drallellipsoid

$$\left( \frac{A}{D} \right)^2 \left( \frac{p}{s} \right)^2 + \left( \frac{B}{D} \right)^2 \left( \frac{q}{s} \right)^2 + \left( \frac{C}{D} \right)^2 \left( \frac{r}{s} \right)^2 = 1 \quad (2)$$

liegt, ist die Polhodie als Schnittkurve von (1) und (2) eine Raumkurve vierter Ordnung, und zwar der Zweig der so entstehenden Doppelkurve, der im positiven Sinn durchlaufen wird.

Verbindet man alle Punkte der Polhodiekurve mit dem Ellipsoidmittelpunkt, so ergibt sich der Polhodiekegel. Seine Gleichung kann sehr einfach aus unserer neuen Vektordifferentialgleichung (6; 1) gewonnen werden. Durch skalare Multiplikation mit  $u$  reduziert sie sich nämlich auf

$$u \cdot \Omega \cdot u = 0. \quad (3)$$

In ausführlicher Schreibweise bekommen wir mit (6; 3)

$$r^2 = p^2 \left( \frac{A}{C} \right)^2 \cot^2 \alpha + q^2 \left( \frac{B}{C} \right)^2 \cot^2 \beta. \quad (4)$$

Das ist die Gleichung eines reellen Kegels zweiter Ordnung, der seine Spitze im Ursprung hat und dessen Achse mit der Kreiselachse zusammenfällt, also die Gleichung des Polhodiekegels. Seine halben Hauptöffnungswinkel  $\lambda$  und  $\mu$  bestimmen sich aus

$$\tan \lambda = \frac{C}{A} \tan \alpha, \quad \tan \mu = \frac{C}{B} \tan \beta. \quad (5)$$

Bezeichnen wir den halben Öffnungswinkel des Polhodiekegels mit  $\xi$ , so ist

$$\tan^2 \xi = \frac{p^2 + q^2}{r^2}. \quad (6)$$

Heraus ergibt sich mit (5; 2) und

$$\operatorname{sn}(\tau + K) = \frac{\operatorname{cn} \tau}{\operatorname{dn} \tau}, \quad \operatorname{cn}(\tau + K) = -k' \frac{\operatorname{sn} \tau}{\operatorname{dn} \tau}$$

für seine Zeitabhängigkeit

$$\tan^2 \xi = \tan^2 \mu - (\tan^2 \mu - \tan^2 \lambda) \operatorname{sn}^2(\tau + K) \quad (7)$$

oder

$$\tan^2 \xi = \tan^2 \lambda - (\tan^2 \lambda - \tan^2 \mu) \operatorname{sn}^2 \tau. \quad (8)$$

Besonders einfach ist die Gleichung des Drallkegels:

$$Z^2 = X^2 \cot^2 \alpha + Y^2 \cot^2 \beta. \quad (9)$$

Die Norm des Drallvektors geht durch Anwendung dieser Beziehung zwischen ihren Komponenten über in

$$L^2 = \left( \frac{X}{\sin \alpha} \right)^2 + \left( \frac{Y}{\sin \beta} \right)^2. \quad (10)$$

### 8. Die Herpolhodiekurve.

Der Berührungspunkt des Poinso-Ellipsoids und der invariablen Ebene beschreibt auf dieser die Herpolhodiekurve. Bezeichnen wir den Ortsvektor dieser ebenen Kurve mit  $\mathbf{w}$ , so ist

$$\mathbf{u} = \mathbf{w} + s \mathbf{f}_0, \quad u^2 = w^2 + s^2. \quad (1)$$

$w(\tau)$  können wir wegen (1) und  $b^2 - a^2 = b_1^2 - a_1^2$  sofort aus (5; 7) entnehmen:

$$w^2 = b_1^2 - (b_1^2 - a_1^2) \sin^2 \tau. \quad (2)$$

$w$  schwankt periodisch zwischen  $a_1$  und  $b_1$ ; die Herpolhodiekurve berührt also abwechselnd zwei Kreise mit diesen Halbmessern. Nach Gl. (4; 7) können wir daher folgenden „Kotangensatz“ aussprechen:

Die Halbmesser der beiden konzentrischen Begrenzungskeise der Herpolhodiekurve verhalten sich wie die Kotangens der halben Hauptöffnungswinkel des Präzessionskegels.

Um den Polarwinkel  $\chi$  zu bestimmen, müssen wir seine Differentialgleichung aufstellen. Diese können wir aus unserer Vektordifferentialgleichung (6; 1) leicht herleiten; wir brauchen dazu nur auf beiden Seiten das Skalarprodukt mit dem Drallvektor  $\mathbf{Q}$  zu bilden:

$$(\mathbf{Q} [\mathbf{u} \dot{\mathbf{u}}]) = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}. \quad (3)$$

Mit  $\mathbf{w} = [\mathbf{b} \mathbf{w}]$  und  $(\mathbf{b} \mathbf{f}_0) = \dot{\chi}$  erhalten wir für die linke Seite

$$(\mathbf{Q} [\mathbf{u} \dot{\mathbf{u}}]) = D s w^2 \dot{\chi}. \quad (4)$$

Die rechte Seite nimmt mit (6; 4) die Form an

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u} = s^2 \frac{D}{A B C} \{ A^2 (A - D) p^2 + B^2 (B - D) q^2 + C^2 (C - D) r^2 \}.$$

Ersetzen wir hier  $p, q, r$  durch  $w$ , indem wir die Formeln (2; 9), (1) und (4; 2) anwenden, so ergibt sich wegen

$$\frac{A(A-D)}{(A-B)(A-C)} + \frac{B(B-D)}{(B-C)(B-A)} + \frac{C(C-D)}{(C-A)(C-B)} = 1$$

und

$$\frac{A(A-D)}{(A-B)(A-C)} a_1^2 + \frac{B(B-D)}{(B-C)(B-A)} b_1^2 + \frac{C(C-D)}{(C-A)(C-B)} c_1^2 = -\varepsilon s^2$$

der einfache Ausdruck

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u} = D s^2 (w^2 + \varepsilon s^2). \quad (5)$$

Hier ist

$$\varepsilon = \frac{(A-D)(B-D)(C-D)}{A B C} \quad (6)$$

eine dimensionslose Konstante.

Mit (4) und (5) geht (3) über in die bekannte Differentialgleichung

$$\frac{d\chi}{dt} = s \left\{ 1 + \varepsilon \left( \frac{s}{w} \right)^2 \right\}. \quad (7)$$

Nach Einsetzen von (2) kann hiermit der Polarwinkel durch ein elliptisches Integral dritter Gattung bestimmt werden. Besonders wichtig und für die Diskussion der

Herpolhodiekurve ausreichend ist es, den Winkel  $X$  zu kennen, um den sich der Radiusvektor zwischen zwei aufeinanderfolgenden Berührungen der Grenzkreise dreht. Nach (7) ist

$$X = K \frac{s}{h} + \varepsilon \frac{s^3}{h} \int_0^K \frac{d\tau}{w^3}. \quad (8)$$

Wir haben demnach das vollständige elliptische Integral dritter Gattung zu berechnen

$$\int_0^K \frac{d\tau}{b_1^2 - (b_1^2 - a_1^2) \operatorname{sn}^2 \tau} = \frac{1}{b_1^2} \int_0^K \frac{d\tau}{1 - k^2 \lambda^2 \operatorname{sn}^2 \tau}$$

mit

$$\lambda = \frac{h}{b_1} = \frac{1}{\sin \beta} = \frac{1}{\sqrt{1 - k'^2 \cos^2 \alpha}},$$

wie sich aus (5; 9 und 10), (4; 6) und (3; 20) ergibt. Vergleich mit (1; 7) zeigt, daß wir hier die Integralformel (1; 5) anwenden können; wir brauchen dazu nur  $\sigma = \frac{\pi}{2} - \alpha$  zu setzen. Nach (4; 2) und (6) ist

$$\sqrt{-a_1^2 b_1^2 c_1^2} = \pm \varepsilon s^3;$$

damit erhalten wir die einfache Formel

$$X = K \left\{ \frac{s}{h} - L \left( \frac{\pi}{2} - \alpha, k \right) \right\}. \quad (9)$$

Das negative Zeichen haben wir aus folgendem Grunde zu wählen:

$$m = \frac{2}{\pi} X = \varepsilon - h L \left( \frac{\pi}{2} - \alpha, k \right) \quad (10)$$

stellt die „mittlere Umlaufgeschwindigkeit“ des Drehvektors dar, und hier ist nur das negative Zeichen möglich, da  $s$  seiner Definition nach nicht kleiner als  $m$  sein kann. Für einen symmetrischen Kiesel ist  $m$  gleich der Präzessionsgeschwindigkeit.

Für kleine Werte des Moduls darf nach (1; 4)  $L(\sigma, k)$  durch  $k' \sin \sigma$  ersetzt werden; so bekommen wir mit der zweiten Gl. (4; 5), wenn auch  $K$  in der in der Einleitung angegebenen Weise approximiert wird, die Näherungsformel

$$X = \frac{\pi}{2} \sqrt{\cos \alpha \cos \beta} \left\{ \sqrt{\frac{AB}{(A-D)(B-D)}} - 1 \right\}. \quad (11)$$

Die Bestimmung von  $\chi$  als Funktion von  $t$  durch Auswertung des unvollständigen elliptischen Integrals dritter Gattung würde zeigen, daß  $\chi$  bis auf kleine periodische Schwankungen proportional mit der Zeit wächst. In erster Näherung ist daher  $\chi = m t$  oder

$$\frac{\pi}{2K} \tau = \frac{\pi}{2X} \chi,$$

und damit bekommen wir in erster Näherung aus (2) und (1; 9), (1; 10) für die Herpolhodiekurve die Formel

$$w^2 = \frac{1}{2} (b_1^2 + a_1^2) + \frac{1}{2} (b_1^2 - a_1^2) \cos \frac{\pi}{X} \chi. \quad (12)$$

Wie zweimalige Ableitung nach  $\chi$  leicht zeigt, besitzt diese Kurve — im Gegensatz zu der durch ihre Bezeichnung angedeuteten Eigenschaft — keine Wendepunkte,

sondern legt sich in kongruenten, symmetrischen Schlingen um den Kreis mit dem Radius  $a_1$  innerhalb des Kreises mit dem Radius  $b_1$ ; die Herpolhodiekurve ist also im allgemeinen keine geschlossene Kurve.

Eliminieren wir in (7) mit Hilfe von (5; 8) die Zeit, so gelangen wir zu der bekannten strengen Darstellung der Gleichung der Herpolhodie durch das elliptische Integral dritter Gattung

$$\chi = - \int_{b_1}^w \frac{s}{w \sqrt{-(w^2 - a_1^2)(w^2 - b_1^2)(w^2 - c_1^2)}} dw. \quad (12)$$

### 9. Der Herpolhodiekegel

Die Richtung von  $u$  gibt die momentane Drehachse des Körpers an, während sein Betrag die zugehörige resultierende Winkelgeschwindigkeit darstellt.  $u$  wechselt in jedem Augenblick seine Lage; da sein Ursprung aber stets mit dem Unterstützungspunkt zusammenfällt, beschreibt der Drehvektor im Körper um die Kreiselachse als Achse einen Kegel, den Polhodiekegel. Einen zweiten Kegel, den Herpolhodiekegel, beschreibt  $u$  im Raum; seine Achse fällt mit der Drallrichtung zusammen. Beide Kegelflächen berühren einander stets längs einer Erzeugenden, nämlich im Drehvektor.

Den Herpolhodiekegel bekommt man auch dadurch, daß man alle Punkte der Herpolhodiekurve mit dem Mittelpunkt des Poinso-Ellipsoids verbindet; aus der Gestalt der Herpolhodiekurve folgt, daß er — im Gegensatz zum Polhodiekegel — ein transzendenter Kegel ist.

Bezeichnen wir den halben Öffnungswinkel des Herpolhodiekegels mit  $\zeta$ , so ist  $\frac{w}{s} = \tan \zeta$  und wegen (4; 2) erhalten wir aus (8; 2) für die Zeitabhängigkeit dieses Winkels die Formel

$$\tan^2 \zeta = \tan^2 \gamma - (\tan^2 \gamma - \tan^2 \delta) \sin^2 \tau \quad (1)$$

mit

$$\tan^2 \gamma = \frac{(A-D)(D-C)}{AC}, \quad \tan^2 \delta = \frac{(B-D)(D-C)}{BC}. \quad (2)$$

$\zeta$  schwankt also periodisch zwischen  $\gamma$  und  $\delta$ .

Um die Lage des Polhodiekegels zum Herpolhodiekegel zu erkennen, stellen wir folgende Betrachtung an: Der Drehvektor als resultierender Vektor aller auftretenden Winkelgeschwindigkeiten setzt sich zusammen aus

$$u = i_0 \dot{\varphi} + i \dot{\varphi} + a \dot{\vartheta}. \quad (3)$$

Hier bedeutet  $a = i \cos \varphi - j \sin \varphi$  die Knotenachse der beiden Dreibeine; sie steht senkrecht auf  $i$  und  $i_0$ . Durch Komponentenvergleich mit  $u = i p + j q + i r$  ergibt sich wegen (2; 2)

$$\left. \begin{aligned} p &= \dot{\varphi} \sin \varphi \sin \vartheta + \dot{\vartheta} \cos \varphi, \\ q &= \dot{\varphi} \cos \varphi \sin \vartheta - \dot{\vartheta} \sin \varphi, \\ r &= \dot{\varphi} \cos \vartheta + \dot{\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

und hieraus durch Auflösung nach  $\dot{\varphi}$  und  $\dot{\vartheta}$

$$\dot{\varphi} = \operatorname{cosec} \vartheta (p \sin \varphi + q \cos \varphi), \quad (5)$$

$$\dot{\vartheta} = r - \dot{\varphi} \cos \vartheta \quad (6)$$

oder, nach leichter Umformung,

$$\dot{\psi} = \frac{L}{C} \left\{ 1 - \frac{A-C}{A} \left( \frac{\sin \alpha}{\sin \theta} \right)^2 \right\}, \quad (7)$$

$$\dot{\varphi} = \frac{L}{C} \frac{A-C}{A} \left( \frac{\sin \alpha}{\sin \theta} \right)^2 \cos \theta. \quad (8)$$

Wir wollen die Komponente von  $u$ , die in die von  $\mathfrak{f}$  und  $\mathfrak{f}_0$  gebildete Ebene fällt, mit  $v$  bezeichnen; es sei also  $v = \mathfrak{f}_0 \dot{\psi} + \mathfrak{f} \dot{\varphi}$ . Durch Einsetzen von (7) und (8) folgt

$$v = \frac{L}{C} \mathfrak{f}_0 + \frac{L}{C} \frac{A-C}{A} \left( \frac{\sin \alpha}{\sin \theta} \right)^2 (\mathfrak{f} \cos \theta - \mathfrak{f}_0). \quad (9)$$

Da  $\theta$  zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  schwankt, liegt  $v$  zwischen

$$v_1 = \frac{L}{A} \mathfrak{f}_0 + \frac{L}{C} \frac{A-C}{A} \cos \alpha \mathfrak{f} \quad (10)$$

$$v_2 = \frac{L}{B} \mathfrak{f}_0 + \frac{L}{C} \frac{B-C}{B} \cos \beta \mathfrak{f}. \quad (11)$$

Hieraus schließen wir: Ist  $A > B > C$ , so liegt  $v$  zwischen Kreiselachse und Drallachse; der Polhodiekegel rollt von außen auf dem Herpolhodiekegel (epizykloidsche Bewegung). Für  $A < B < C$  liegt dagegen die Drallachse zwischen der negativen Kreiselachse ( $\dot{\varphi}$  ist jetzt negativ!) und dem reduzierten Drehvektor; der Herpolhodiekegel wird in diesem Fall von dem Polhodiekegel eingeschlossen (perizykloidsche Bewegung). Diesen beiden Möglichkeiten entsprechen auch zwei verschiedene Arten von Herpolhodiekurven.

### 10. Die mittlere Präzessionsgeschwindigkeit

Wir gehen aus von der Gl. (9; 7). Da  $\theta$  die Begrenzungswinkel  $\alpha$  und  $\beta$  hat, schwankt  $\dot{\psi}$  zwischen  $n_1 = L/A$  und  $n_2 = L/B$ . Wir fragen nach der „mittleren“ Präzessionsgeschwindigkeit

$$n = \frac{2}{\tau} \int_0^{\tau/2} \dot{\psi} dt = \frac{1}{K} \int_0^K \dot{\psi} d\tau. \quad (1)$$

Hierzu haben wir das Integral

$$\int_0^K \left( \frac{\sin \alpha}{\sin \theta} \right)^2 d\tau = \int_0^K \frac{d\tau}{1 + k^2 \cot^2 \alpha \sin^2 \tau}$$

zu berechnen. Durch Anwendung der in der Einleitung angegebenen Formel (1) und mit (3; 19) und dem Sinussatz können wir das Ergebnis aber sofort hinschreiben:

$$n = \frac{L}{C} \left\{ 1 - \frac{A-C}{A} \left[ \sin^2 \alpha + \sqrt{\frac{A(B-C)}{B(A-C)}} \cos \alpha L \left( \frac{\pi}{2} - \alpha, k \right) \right] \right\}. \quad (2)$$

Machen wir von (1; 4) Gebrauch, so folgt hieraus mit (4; 7) die Näherungsformel

$$n = \frac{L}{C} \left\{ 1 - \frac{A-C}{A} \left[ \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha \sqrt{\frac{A(B-D)}{B(A-D)}} \right] \right\}. \quad (3)$$

Sind  $A$  und  $B$  und damit auch  $\alpha$  und  $\beta$  nur wenig verschieden, so kann

$$\frac{L}{C} \frac{A-C}{A} \sin^2 \alpha \left( 1 - \sqrt{\frac{A(B-D)}{B(A-D)}} \right)$$

vernachlässigt und  $D$  durch  $C$  ersetzt werden und wir erhalten die einfachere Näherungsformel

$$n = \frac{L}{C} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{(A-C)(B-C)}{AB}} \right\}. \quad (4)$$

### 11. Die mittlere Rotationsgeschwindigkeit der Kreiselachse

Aus (5; 4) erkennt man, daß  $f = \pi/T$  die Bedeutung einer „mittleren“ Rotationsgeschwindigkeit der Kreiselachse hat. In ausführlicher Schreibweise ist nach (3; 11)

$$f = \frac{\pi}{2K} \frac{L}{C} \sqrt{\frac{(A-C)(B-C)}{AB}} \cos \alpha. \quad (1)$$

Diese Winkelgeschwindigkeit trat bereits in (3; 14) auf; dort wurde auch schon eine Näherungsformel für  $f$  angegeben.

Nach Gl. (9; 8) schwankt  $\dot{\varphi}$  zwischen

$$f_1 = \frac{L}{C} \frac{A-C}{A} \cos \alpha \quad \text{und} \quad f_2 = \frac{L}{C} \frac{B-C}{B} \cos \beta. \quad (2)$$

Vergleich mit (3; 14) zeigt, daß die mittlere Rotationsgeschwindigkeit in zweiter Näherung mit dem geometrischen Mittel ihrer Extrema übereinstimmt.

Durch Kombination von (3; 14) mit (10; 4) bekommen wir näherungsweise

$$Cf = (L - Cn) \sqrt{\cos \alpha \cos \beta}; \quad (3)$$

diese Beziehung geht für  $A = B$ , also  $\alpha = \beta$ , über in die bekannte „Präzessionsgleichung“ des symmetrischen Kreisels

$$Cf = (A - C)n \cos \alpha. \quad (4)$$

### 12. Die Anfangsbedingung der momentfreien Kreiselbewegung

Mit der ersten Gl. (11; 2) läßt sich der konstante Drallbetrag durch den Anfangswert des Neigungswinkels und den Anfangswert der Rotationsgeschwindigkeit darstellen:

$$L = \frac{ACf_1}{(A - C) \cos \alpha}. \quad (1)$$

Hiermit besteht zwischen dem Anfangswert der Präzessionsgeschwindigkeit  $n_1$  und  $f_1$  der Zusammenhang

$$n_1 = \frac{L}{A} = \frac{Cf_1}{(A - C) \cos \alpha} \quad (2)$$

oder

$$Cf_1 = (A - C)n_1 \cos \alpha. \quad (3)$$

Der Vergleich mit (11; 4) zeigt: Die Bedingung für das Eintreten der momentfreien Bewegung eines unsymmetrischen Kreisels ist für die Anfangswerte des Neigungswinkels und der Winkelgeschwindigkeiten die gleiche wie für den symmetrischen Kiesel. Während bei diesem dann aber die folgende Bewegung stationär ist, treten beim unsymmetrischen Kiesel periodische Schwankungen auf.

z. Z. Obergglotttetal über Freiburg i. Br.

(Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1949.)

## Neumessung des Strahlversetzungseffektes bei Totalreflexion

Von F. Goos und Hilda Lindberg-Hänchen

### Inhaltsübersicht

Die Messungen zu unserer Arbeit „Ein neuer und fundamentaler Versuch zur Totalreflexion“<sup>(1)</sup> wurden mit einer neuen hochbrechenden planparallelen Glasplatte wiederholt, und der von K. Artmann<sup>(2)</sup> und später von C. von Fragstein<sup>(3)</sup> vorausgesagte Polarisierungseffekt der Strahlversetzung gefunden. Seine Größe ergab numerische Übereinstimmung mit der Theorie.

### § 1. Die abgeänderte Apparatur

Die Messungen wurden durchgeführt mit einer 10 cm langen, 3 cm hohen und 0,2 cm dicken planparallelen Platte aus schwerem Flintglas ( $n = 1,762$  für die benutzte grüne Hg-Linie von  $546 \text{ m}\mu$ ) mit abgeschragten Endflächen zum Ein- und Austritt des Lichtes. Die Platte war oben und unten beiderseitig versilbert. An dem 0,5 cm hohen nicht versilberten Mittelstreifen erfolgte die Totalreflexion an Luft. Bei einem Grenzwinkel der Totalreflexion von  $34^\circ 35'$  waren 68 Zickzackreflexionen wirksam. Das Phänomen wurde unmittelbar beim Austritt des Lichtbandes aus der Platte optisch mit Okularschraubenmikrometer beobachtet und vermessen.

Der Polarisierungseffekt, d. h. die Aufspaltung des totalreflektierten Lichtes in zwei senkrecht zueinander polarisierte, gegen den Nullstrahl verschieden stark versetzte Anteile steigt nach der Theorie mit dem Quadrat des Brechungsindex der benutzten Platte an. So konnten an dieser hochbrechenden Platte in einem kleinen Winkelbereich in der Nähe des Grenzwinkels der Totalreflexion bei Einfall von natürlichem Licht sogar beide Anteile nebeneinander, durch einen deutlichen Zwischenraum getrennt, beobachtet werden.

(Bei unserer ersten Arbeit wurde dieser Effekt nicht gefunden, da damals mit der differentiellen Methode (§ 4 unserer ersten Arbeit) im Abstand von  $3\frac{1}{2}^\circ$  von der Grenze beobachtet wurde, wo der Effekt noch so klein ist, daß er in den Meßfehlern untergeht.)

### § 2. Messungen und Ergebnisse

Es wurde eine große Zahl von Messungen (etwa 200) mit linear polarisiertem Licht durchgeführt, angefangen von  $30'$  innerhalb der Grenze bis nahe an die Grenze der Totalreflexion (etwa  $1'$ ) heran. Die Strahlversetzungen wurden als Funktion des Einfallswinkels graphisch aufgetragen und gemittelt.

<sup>1)</sup> F. Goos u. H. Hänchen, Ann. Physik (6) 1, 333 (1947).

<sup>2)</sup> K. Artmann, Ann. Physik (6) 2, 87 (1948).

<sup>3)</sup> C. v. Fragstein, Ann. Physik (6) 4, 271 (1949).

Im Gebiet von 30' bis 20' von der Grenze ergab sich unsere Konstante  $k$  für den parallel zur Einfallsebene polarisierten Anteil zu:

$$k_{||} = 0,60 \pm 10\%,$$

für den senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Anteil zu:

$$k_{\perp} = 0,20 \pm 10\%.$$

Dieser Teil unserer Messungen fällt in den Gültigkeitsbereich der Artmannschen Theorie, nach welcher  $k_{||} = 0,56$  und  $k_{\perp} = 0,18$  ist. Hier liegt also innerhalb der Meßgenauigkeit Übereinstimmung mit der Theorie vor. In dem Gebiet von 20' bis nahe Grenze (wo also die Theorie keine Gültigkeit mehr hat) sind beide  $k$ -Werte nicht mehr konstant. Im einzelnen ergeben sich für verschiedene Winkelabstände von der Grenze ( $\varphi - \varphi_0$ ) folgende tabulierte  $k$ -Werte:

$\varphi - \varphi_0$ Winkel- abstände	$k_{  }$	$k_{\perp}$	
30'	0,60	0,19	
25'	0,58	0,20	alle Werte auf etwa 10% gesichert.
20'	0,63	0,21	
15'	0,66	0,24	
10'	0,76	0,27	
5'	0,87	0,33	
1'	0,61	0,32	

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

(Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1949.)

**Berichtigung zur Arbeit von Michael Schön:  
Zur Kinetik des Leuchtens von Sulfidphosphoren  
mit mehreren Aktivatoren  
Ann. Physik (6) 3, 333 (1948)**

In den ersten Zeilen auf Seite 340 ist richtig zu stellen, daß auch bei Klasens in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit der energische Abstand des tieferen Aktivatorterms vom Valenzband die für die Reaktion entscheidende Größe ist und nicht, wie versehentlich angegeben, die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Aktivatoren.

Mosbach (Baden), Forschungsstelle der Osram G.m.b.H.-K.G.

(Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1949.)

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 14

für den Anzeigentell: Kurt Klimmer (Arbeitsgemeinschaft medizinischer

Verlage G. m. b. H.), Berlin C 2, Neue Grünstraße 18, Fernruf: 42 30 97

Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B, Fernruf: 63 105, 63 781

(1) Paul Dünhaupt, Köthen L 113

Lizenz-Nr. 410 / G. N. 466

t für

ann-  
chalt  
n 20  
Verte  
ände

sens  
stand  
ende  
schen

eg 74

63781  
N.440